

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開  
昭57—51900

⑯ Int. Cl.<sup>8</sup>  
D 21 H 3/66  
3/28

識別記号

庁内整理番号  
7921-4L  
7921-4L

⑰ 公開 昭和57年(1982)3月26日  
発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 35 頁)

⑱ 製紙方法

⑲ 特 願 昭56—81777

⑳ 出 願 昭56(1981)5月28日

優先権主張 ㉑ 1980年5月28日 ㉒ スウェーデン(S E) ㉓ 8003948-0

㉔ 発 明 者 オロフ・スンデン  
フランス国エフ-74200 トノン  
・ブラセ・ジエル・マーシユエ  
・ラ・コンドルド・ペー4エ  
・エタージ(番地なし)

㉕ 発 明 者 ペル・グンナー・バテルソン  
スウェーデン国エス-46300 リラ  
・エデト・ソルヘムスベーク

12

㉖ 発 明 者 ハンス・エリク・ヨハンソン  
スウェーデン国エス-44233 クン  
ガルブ・マダイングスガタン5

㉗ 発 明 者 ハンス・マグヌス・ラルソン  
スウェーデン国エス-41472 ヤー  
テボリ・ストランドリツダレガ  
タン5

㉘ 出 願 人 エカ・アクチエボラーク  
スウェーデン国エス-45501 スル  
ト(番地なし)

㉙ 代 理 人 弁理士 猪股清 外2名  
最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 製紙方法

特許請求の範囲

1. セルロースパルプを含有する水性製紙原質を成形して乾燥させる製紙方法において、シート形状に先立ち原質中に、コロイド状クイ酸及び鹽化度が0.01以上、好ましくは約0.01乃至約0.05、最も好ましくは約0.02乃至約0.04のカチオン性ゲンブロン対 $\text{SiO}_2$ の重量比が1:1乃至約2:1、好ましくは1.5:1乃至10:1、最も好ましくは1.5:1乃至4.5:1であるバインダーを導入することを特徴とする、製紙方法。
2. コロイド状クイ酸が、表面積約50乃至約1000  $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは約300乃至約700  $\text{m}^2/\text{g}$  のシリカ粒子を有するコロイド状クイ酸ゾルとして提供される、特許請求の範囲第1

項に記載の方法。

3. 原質のpHが約4乃至約9の間に保たれる、特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。
4. バインダー中の固形分がパルプ重量の0.1乃至15%、好ましくは1.0乃至15%である、特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項に記載の方法。
5. 水性製紙原質中にセルロースパルプ及び動物タン料が含まれている、特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の方法。
6. 仕上った紙のセルロース繊維割合が少くとも50重量%となるように原質中のセルロースパルプの量を調整する、特許請求の範囲第5項に記載の方法。
7. バインダー中の固形分が動物タン料の重量に基いて約0.5乃至25重量%、好ましくは約2.5乃至15重量%である、特許請求の範囲第5項又は第6項に記載の方法。
8. 動物タン料を原質に導入する前にコロイド状クイ酸を動物タン料に添加混合し、その後カチ

(1)

—599—

(2)

BEST AVAILABLE COPY

- オン性ゲンブンをパルプおよびタン酸コロイド性ケイ酸混合物と混合する、特許請求の範囲第5項、第6項又は第7項に記載の方法。
9. 原質中にコロイド状ケイ酸の一部を混入し、次いでこの最初の一部のコロイド状ケイ酸を含有する原質中にカチオン性ゲンブンを混入し、紙漿物の生成後にコロイド状ケイ酸の残部をシート成形に先立つて原質中に添加混入する、特許請求の範囲第1項乃至第7項のいずれかに記載の方法。
10. 約20乃至約40パーセント、好ましくは約30乃至約40パーセントのコロイド状ケイ酸を原質に添加して紙漿物を形成し、紙漿物の形成後にコロイド状ケイ酸の残部を添加する、特許請求の範囲第9項に記載の方法。
11. セルロース繊維を、好ましくは紙製品の少くとも50重量%含有し、強度特性の向上したことを特徴とする改良された紙製品であつて、セルロース繊維間の結合がコロイド状ケイ酸及び乾燥度が0.01以上、好ましくは約0.01乃至約

( 3 )

約10重量%を用いて処理することを特徴とする方法。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、一般的に製紙方法に関し、更に詳しくは製紙方法においてカチオン性ゲンブんとコロイド状ケイ酸の複合体 (complex) より成るバインダーを用いて強度その他の特性の向上した紙を製造する方法に関する。更に、かかるバインダーは添加剤材料並びに製紙用補助剤の滞留 (retention) を増しく改良する効果も有する。更に、本発明の各種特徴を用いて製紙工程から生ずる白水の透明化を行うことも可能である。

現在、製紙工業は多くの深刻な問題に悩んでいる。まず、セルロースパルプの価格が著しく上昇して、上質パルプの供給量が比較的不足している。第二に、紙漿紙漿物の処分に関する問題及び各種政府機関の生態学上の要請を含む各種問題によつて製紙コストが著しく増大するに至っている。最後に、製紙に必要とされるエネルギーのコスト

( 5 )

#### 特開57- 51900(2)

- 0.05、最も好ましくは約0.02乃至約0.04のカチオン性ゲンブンの複合体よりなるバインダーであつて、カチオン性ゲンブんと $SiO_2$ の重量比が1:1乃至25:1、好ましくは1.5:1乃至10:1、最も好ましくは1.5:1乃至4.5:1であるバインダーによつて向上されていることを特徴とする紙製品。
12. セルロースパルプを含有する水性紙漿原質を成形して乾燥させる製紙方法において、製紙工程より排出される白水をコロイド状ケイ酸及び乾燥度が0.01以上、好ましくは約0.01乃至約0.05、最も好ましくは約0.02乃至約0.04のカチオン性ゲンブんと $SiO_2$ の重量比が1:1乃至25:1、好ましくは1.5:1乃至10:1、最も好ましくは1.5:1乃至4.5:1であるバインダーにより処理するに当たり、上記のバインダーの白水への添加量を白水中の固形分乾燥重量及び上記のバインダーの乾燥重量に當いて約1乃至約20重量%、好ましくは約2乃至

( 4 )

も相当増大した。その結果、企業及びその顧客は二つの面に直面している。すなわち、高いコストを支払うか或はセルロース繊維の普及及び/又は品質を實質的に減少させて最終紙製品の品質を劣すかである。

企業は紙製品のコストを下げるために各種の試みを行つている。一つの接近手法として製紙方法において繊維の代りにクレーその他の紙物タン料を添加する方法があるが、これらの添加剤は得られる紙の強度その他の特性を不満足となる程度に減少させることが判明している。又、これらの紙物タン料の添加によりタン料の滞留率が悪くなる。例えば白水中のタン料の滞留率が起る程度にタン料がワイヤを通過し、その結果白水の清浄化及びその材料の処分が深刻な問題となる。この滞留りの問題を軽減するために各種バインダーが用いられているが、それらの使用が完全に満足できるものとはなっていない。

又、価格の安い低品質のパルプを用いる試みもあるが、これは勿論紙の特性の減少を招き、しば

( 6 )

しば製紙工程には保持することのできない過剰の  
酸粉分を生じ、白水処分の問題が生ずるに至る。

従つて、本発明の主たる目的は紙の特性を改良  
し、必要とされる強度その他の特性を達成するた  
めに最小量の繊維の使用を許容するバインダー系  
及びその使用方法を提供することである。本発明  
の別の目的は、公知のバインダーを用いて作られ  
た同様な紙に比べて強度その他の特性を著しく向  
上させるバインダー系及びその使用方法を提供す  
ることである。更に本発明の目的は、紙物テン料  
その他の材料が抄紙機の原質中に用いられた場合  
にペーパーシート中にそれらの歩留りを最高にす  
るバインダー及びその使用方法を提供すること  
である。更に又、本発明の目的は高紙物強度を有し、  
満足できる強度その他の特性を有する紙を提供す  
ることである。本発明の最後の目的は、製紙工程  
において白水より膠濁固形分を除去する方法を提  
供することである。本発明のその他の目的は以下  
の説明より明らかとなるであらう。

本発明者等は、紙製品の強度その他の特性を増

( 7 )

一般的に、本発明の系は二成分、すなわちコロ  
イド状ケイ酸及びカチオン性デンプンを含むバイ  
ンダー複合体の使用を特徴とする。カチオン性デ  
ンプン対コロイド状ケイ酸中の $\text{SiO}_2$ の重量比は  
1より大であり約25未満である。これらの二成分  
は紙製品を抄紙機で成形する前に原質 (stock)  
中に導入される。乾燥後、シートは極めて増大し  
た強度特性を有することが判明した。又、クレー、  
チーク等の紙物テン料が原質中に用いられる場  
合には、これらのテン料は効率よくシート中に保  
持され、更にバインダーが使用されない時にみら  
れるようなシートの強度に対する悪影響を及ぼさ  
ないことも見出された。

バインダー存在時に原質中、抄紙及び乾燥にお  
いて起るメカニズムは全て理解されているわけ  
ではないが、カチオン性デンプン及びアニオン性コ  
ロイド状ケイ酸はアニオン性コロイド状ケイ酸に  
よつて結合されている複合凝集体を形成するもの  
と思われ、カチオン性デンプンは全部又は部分的  
にアニオン性の表面を有する紙物テン料の表面と

( 8 )

特開昭57- 51900(3)

大きさせ、製紙方法において相当に多量の紙物テン  
料の使用を可能にすると共に、シート内のテン料  
及びセルロース微粉末の歩留りを最大にするバイ  
ンダー及びその使用方法を見出した。これによ  
つて、或る等級の紙において、シートのセルロー  
ス繊維含量の減少及び／又は不当なシートの強度  
その他の物性の低下なしに使用セルロース繊維品  
質の低下を行うことが可能となる。又、本発明の  
原理を用いることにより、得られる紙製品の強度  
その他の特性を不当に減少させることなく紙物テ  
ン料の量を増加させることができる。従つて、或  
る紙を作るために用いられるパルプの量の減少あ  
るいは紙物テン料によるパルプの置換によつて線  
維含量が減少してパルプ化に必要なエネルギー並  
びにシート乾燥に必要なエネルギーが減少する。  
更に、紙物テン料及び微粉末の歩留りが充分に高  
く、白水の問題も減少することも見出された。

本発明者等は更に本発明の原理を用いて製紙工  
程上の白水中の浮遊繊維及び紙物物質を除去する  
ことが可能であることを見出した。

( 8 )

会合しているものと思われる。カチオン性デンプ  
ンは又、共にアニオン性であるセルロース微粉末  
及び微粉末と会合する。乾燥時に、凝集体とセル  
ロース繊維間の会合により広汎な水素結合が形成さ  
れる。この理論は、部分的に、本発明のバインダ  
ー複合体を用いる際にアニオン性原質内のゼータ  
ポテンシャル (Zeta potential) がゼロに近づくに  
つれて強度特性及び歩留りが共に改良されるとい  
う事実によつて裏付けられている。

本発明者等は更に上記バインダーが用いられる  
場合に、コロイド状ケイ酸成分を数回に分けて添  
加することによりバインダーの効果が更に向上す  
ることを見出した。すなわち、コロイド状のケイ  
酸の一部をパルプ及び紙物テン料 (存在する場合  
に) と混合し、次いでカチオン性デンプンを添加  
し、そしてその破パルプ、テン料 (もしあれば)、  
ケイ酸及びデンプンの複合凝集体が形成された後、  
原質を抄紙機のヘッドボックス (head box) に供  
給する際にコロイド状ケイ酸の残部を上記複合凝  
集体を含有する原質と混合する。このようなコロ

( 10 )

イド状ケイ酸を二層膜以上で被覆する方法は、強度その他の特性の幾つかの改良をもたらすが、最も驚くべき改良はタン料及び抄紙用粉末の歩留りの増大である。これらの改良の理由は全て明瞭されているわけではないが、安定性の良好な複合テン料—繊維—バインダー凝集体の形成によるものと思われる。すなわち、後で添加されるコロイド状ケイ酸によつて当初形成された凝集体が結合して更に安定な凝集体を形成し、これらの凝集体が紙成形中の機械的かつその他の力に対して密度が小さいものと思われる。

今日存在された仕事に基いて、本発明の原理はあらゆる等級及び種類の紙製品の製造に適用可能であると思われる。例えば、新聞紙を含む印刷紙、ティッシュ、紙板等である。

本発明のバインダーは化学パルプ、例えば硬木および軟木の両者からの硫酸塩又は亜硫酸塩パルプに用いた場合に最大の改良が行われることが見出された。熱—機械及び機械パルプの場合の改良は有意義ではあるが、改良の程度は低い。硬木パ

( 11 )

カオリン（チャイナクレイ）、ベントナイト、二酸化ケイ素、セシウム及びタルクのような鉱物テン料は全て満足して用いることができる。（本発明で用いる「鉱物テン料」という用語には前記の物質の他にウォラストナイト（wollastonite）及びガラス繊維、更に膨張パーライト（expanded perlite、真珠岩）のような低密度鉱物テン料が含まれる。）本発明のバインダー複合体が使用される場合には、これらの鉱物テン料は実質的に最終製品中に保持され、紙の強度特性はバインダーを使用しない時にみられるような劣化を起さない。

鉱物テン料は通常水性スラリーの形で通常これらのテン料に用いられる濃度で使用される。

上記の如く、紙中の鉱物テン料は低密度又は他の大きいテン料よりなるものであつてもよい。このようなテン料を通常の紙料液（paper stock）に添加することは、タン料のワイヤ上での歩留り、紙料液のワイヤ上での脱水、得られる紙製品の強度及び乾燥強度等の要因により制限されている。本発明者等は、このようなテン料の添加によつて

( 13 )

特開昭57- 51800(4)

ルプ中の過剰のリグロンの存在はバインダーの効率を妨害するようであり、同様の結果を得るためにはバインダーの添加量を増加するか、低リグロニン含量のその他のパルプを高割合で添加する必要がある。（本発明において「セルロースパルプ」及び「セルロース繊維」という用語は化学熱—機械及び機械又は砕木パルプ、及びそれらに含まれる繊維を指す。）

本発明の改良効果の幾つかは凝集体とセルロース繊維の相互作用又は結合によつて生ずるものであるからセルロース繊維の存在は必須である。好ましくは、仕上った紙の中には50%を超えるセルロース繊維が存在するのがよいが、それより少いセルロース繊維含量であつても、本発明のバインダー凝集体を使用しない同様な原質から作られた紙と比較して極めて改良された特性を有する紙を製造することができる。

使用することのできる鉱物テン料としては少くとも部分的にはアニオン性の表面を有する通常の鉱物テン料の任意のものが挙げられる。例えば、

( 12 )

些じていた問題が本発明のバインダー複合体を用いることにより防止又は実質的に除去され、これらのテン料を通常量よりも更に添加して特殊の特性を有する紙製品を得ることが可能であることを見出した。すなわち、本発明のバインダー複合体を用いることによつて低密度、従つて同一押量においては剛性の大きい、又その他の特性においては従来と同程度又は改良された（弾性モジュラス、引張り強度指数、引張りエネルギー吸収、表面紙むけ抵抗など）紙製品を得ることが可能となつた。

前記の如く、本発明のバインダーはコロイド状ケイ酸とカチオン性デンプンとの割合せよりなる。コロイド状ケイ酸は各種形態をとり得る。例えば、ポリケイ酸又はコロイド状ケイ酸ゾルの形態をとり得るが、コロイド状ケイ酸ゾルを用いた場合に最良の結果が得られる。

ポリケイ酸は水ガラスを硫酸と公知の方法で反応させて約100,000迄の分子量（ $SiO_2$ として）を得ることができる。しかしながら、得られるポリ

( 14 )

ケイ酸は不安定であり、使用が困難であり、微量ナトリウムの存在による腐食の問題およびその他抄紙並びに白水処理等における問題がある。硫酸ナトリウムは公知の方法を使用してイオン交換によつて除去することができるが、得られるポリケイ酸は不安定であり、安定化させないと保存中に劣化する。希釈水ガラスを直接イオン交換することにより塩を含まないポリケイ酸を製造することもできる。

ポリケイ酸及びカチオン性デンプンを含有するバインダーを用いても強度及び粘り共に實質的改良が得られるが、約2~60重量%、好ましくは約4~30重量%の $SiO_2$ を含有するゾルの形のコロイド状ケイ酸をカチオン性デンプンと共に用いた場合に更に優れた効果が得られる。

このゾル中のコロイド状ケイ酸は約50乃至1000  $m^2/g$ の範囲の表面積を有することが望ましく、好ましくは表面積が約200乃至1000  $m^2/g$ の範囲がよく、表面積が約300乃至700  $m^2/g$ の場合に最良の結果が得られている。このケイ酸ゾルは

( 15 )

の方法でアンモニウム基置換することによつてカチオン性にすることができる。最良の結果が得られるのは、置換度 (d.s.) が約0.01~0.05、好ましくは約0.02~0.04、最も好ましくは約0.025より大で、約0.04未満である場合である。本発明のバインダー用のカチオン化デンプン作成には各種のアンモニウム化合物、好ましくは4群化合物が用いられるが、ベーマデンプンを3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル-トリメチルアンモニウムクロライド又は2,3-エポキシ-プロピル-トリメチルアンモニウムクロライドで処理して0.02~0.04 d.s.を有するようにされたカチオン性デンプンを使用することが好ましい。

製紙工程において、バインダーは紙製品が抄紙機で形成される前に抄紙原料に添加される。二つの成分であるコロイド状ケイ酸成分とカチオン性デンプンを一緒に混合してケイ酸カチオン性デンプンバインダー複合体の水性スラリーとし、これを灰いで抄紙原料に添加して充分に混合することもできる。しかしながら、この方法では最大の効

( 17 )

特開昭57- 51900(5)

$SiO_2 : H_2O$ のモル比が10 : 1乃至300 : 1、好ましくは15 : 1乃至100 : 1 (HはNa、K、Li及び $NH_4$ から選ばれたイオン)となるようにアルカリで安定化されている。コロイド状ケイ酸の粒径は20 nm未満、好ましくは10 nm~1 nmの範囲の平均粒径を有するものであるべきであることが決定された。(約500  $m^2/g$ の表面積のコロイド状ケイ酸の平均粒径は約5.5 nmである)。

製するに、最大活性表面を有し、一般的に平均4~8 nmの良好な小粒状のコロイド状ケイ酸粒子を有するケイ酸ゾルを用いることが好ましいことが見いだされた。

上記仕様を満足するケイ酸ゾルは各種市販品があり、例えば、ナルコ・ケミカル社、デュー・ボン社及び本発明の譲受人等によつて販売されている。

バインダー中に用いられるカチオン性デンプンは、任意の通常のデンプン製造原料より得られるデンプン例えば、とうもろこしデンプン、小麦デンプン、ジャガイモデンプン、米デンプン等から作ることができる。周知の如く、デンプンは公知

( 15 )

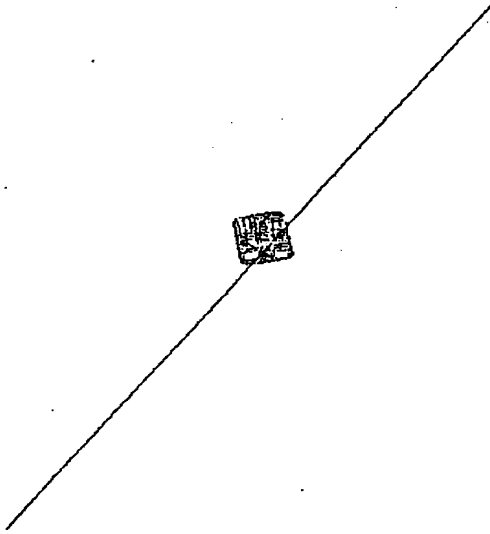
果は得られない。むしろ、シリカ-カチオン性デンプン複合体は抄紙原料の系内で溶解する方が好ましい。これは、水性ゾルの形のコロイド状ケイ酸成分及び水性溶液の形のカチオン性デンプンを別々に混合タンク内において或は適当な混合の行われ得る系内の箇所において互質に添加し、二つの成分が抄紙成分と共に分散し、相互に又同時に抄紙成分と作用し合うことができるようにすることによつて達成される。

コロイド状のケイ酸成分を原料の一部に添加し、充分混合後原料のメークアップ (make-up) を完了して、その後カチオン性デンプン成分を添加して充分に混質と攪拌してから紙製品を作ることによつて更に良好な結果が得られる。

紙物テン料を原料に添加する場合には、紙物テン料をコロイド状ケイ酸と共に水中でスラリー化させることが好ましいことが判明した。又、コロイド状ケイ酸成分を分割添面する場合にコロイド状ケイ酸成分の最初の部分とスラリー化させて、次にこのテン料・コロイド状ケイ酸成分スラリー

( 18 )

を混合体中に導入してパイプ及びカチオン性デンプンと共に原液中に混入することが好ましい。



(19)

上記の薬品は通常紙漿体を形成した後の糸のある時点で添加するのが好ましい。

本発明において、カチオン性デンプン対コロイド状ケイ酸成分総量の比は1:1乃至25:1の範囲比であるべきである。好ましくは1.5:1乃至10:1、最も好ましくは1.5:1乃至4.5:1の比で用いるのが良い。

バインダーの使用量は必要とされる効量、及びバインダーを調成するために選ばれた原料の成分の特性によつて出る。例えば、バインダーにコロイド状ケイ酸成分としてポリケイ酸が含有される場合には、コロイド状ケイ酸成分が300~700m<sup>2</sup>/gの表面積を有するコロイド状ケイ酸ゾルである場合よりも多量のバインダーが必要とされる。同様に、カチオン性デンプンが、例えば、0.025のd.s.を有する場合に、コロイド状ケイ酸成分が不変と仮定して、0.050のd.s.の場合に比べて多量のバインダーが必要とされる。

一般的に、紙漿に乾物タン料が含まれない場合には、バインダーはセルロース繊維の重量に基

(21)

#### 特開昭57-51900(5)

その後、コロイド状ケイ酸成分を分割添加する場合に、コロイド状ケイ酸成分の最後の部分を最初の凝集体が形成された後に原質と充分に混ぜ合わせ、その後又はそれと同時に原質をヘッドボックスに移入する。コロイド状ケイ酸の最初の添加量は全添加量の約20~約90パーセントであるべきであり、次いで最初の凝集体が形成された後で残りをシート形成前に添加すべきである。好ましくは、最初の添加量はコロイド状ケイ酸の約30~約80%が良い。

本発明のバインダー複合体を用いる製紙方法において、原質のpHは不当でない程度に制限があり、4乃至9の範囲でよい。より高い或はより低いpHは固ましくない。又、サイジング剤、みょうばん等のその他の紙用化学薬品を用いることもできるが、その量がケイ酸カチオン性デンプン凝集体の形成を妨害するような多量の割合で使用しないように、又懸濁液中のこれらの薬品量がバインダー凝集体の形成を妨害するような過剰にならないように気を付けなければならない。それ故、

(20)

いて0.1乃至15重量%、好ましくは1乃至15重量%である。前に指摘したように、バインダーの有効性は化学パルプの方が大きく、従つて化学パルプの場合にはバインダーの量を他のパルプの割合よりも少くして所期効果を得ることができる。乾物タン料を用いる場合には、バインダーの量は乾物タン料の重量に基いて0.5乃至25重量%、通常は2.5乃至15重量%である。

既述の如く、本発明のバインダーはそれ自体を用いていない抄紙機の白水に添加することもできる。本発明のバインダーは抄紙用紙漿及び浮遊紙物質と有効に凝集体を形成し、これによつて浮遊固形分の沈降又は凝集が効率よく行われ、比較的透明な水の部分を得ることができ、これは抄紙機に循環させ、一方浮遊固形分の凝集した部分からはこれらの固形分を別途その他の方法で除去することができる。上記例のカチオン性デンプン対SiO<sub>2</sub>比を用いた場合に、バインダー系あるいは複合体の必要量は殆んどの場合に比較的小くよく、白水中の固形分の乾重量及びバインダ

(22)

一系の乾燥量が低く約10%未満である。バインダー量の有用な範囲は広く約1乃至約20重量%であり、好ましくは約2乃至約10重量%である。

以下、具体例により本発明のバインダーを製造方法に用いた際の被粘付材の粘り、紙の強度特性及び白水に及ぼす効果を示す。

#### 例 1

高粘土含量を有する製紙用原紙料 (base stock) 作成のための実験を行った。この実験は約6000 kg/時の生産能力を有するフォードリエー (Fourdrinier) 機を用いて行った。機械速度は約250 m/分であり、目付坪量は80 g/m<sup>2</sup>であった。第1図は操作順序を示すフローダイアグラムである。

原紙中の繊維は機械パルプと化学パルプの混合物よりなっていた。機械パルプは未漂白のものであり、カナダ標準目付度 (CSF) 100 迄精製されたものであった。使用された化学パルプは漂白された硫酸塩硬木パルプの400 CSF 迄精製されたものであった。精製工程においては、効率的、適量

(23)

取された割合において混合することによって行われた。1440時間目に原紙パルプを開け、品質が抄紙機内に流れ込んだ。第2図中の点線は操作中原紙パルプの状態を示す。

最初、機械に入る原紙は化学パルプと機械パルプの混合物のみよりなっていた。しかしながら、1450時間目にはチヤイナクレ-コロイド状シリカ混合物が混合タンクに導入され、抄紙機は原紙及び白水の成分が平衡に達する迄板機-クレ-原紙で運転を行った。ほど1535時間目にカチオン性デンプンのスラリーを混合タンク内のパルプ、クレ-及びコロイド状ケイ酸に添加して十分に混合して完全バインダーを含む原紙を得た。1535時間目に添加したカチオン性デンプン量はクレ-重量に対して7.14重量パーセントであり、カチオン性デンプン対コロイド状ケイ酸の比は2.49 であつた(本例及び図中のこのデンプン量は「レベル1」と呼ぶことがある)。1625時間目には、カチオン性デンプンの量をクレ-重量の8.57 重量%に増加し、カチオン性デンプン対

(25)

#### 例 2 (7)

の水をパルプに添加して適ましい稠度 (consistency) を得た。

製紙業者用チヤイナクレ-及びコロイド状ケイ酸ゾルを水に分散させて5重量%のクレ-を含むスラリーを得た。このチヤイナクレ-の粒径分布は約0.5乃至10 μmの範囲にあつた。コロイド状ケイ酸は15%のゾル状であり、アルカリで SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O のモル比が45:1 に安定化されていた。このケイ酸は約5~7 nm の範囲の粒径を有し、約500 m<sup>2</sup>/g の表面積を有していた。このコロイド状ケイ酸をクレ-重量に基いて2.86 g SiO<sub>2</sub> の量で添加した。クレ-SiO<sub>2</sub> スラリーのpHは約8であつた。

第2図は、実験中の各種運転時間における抄紙機への原料添加レベル(kg/分)を示す。抄紙機に流入する原紙の濃度の範囲は第2A図に示されるように約6乃至約15 g/l であり、第2A図の時間は第2図の時間に対応するものである。

第2図に示されるように、運転開始は1410時間目において化学パルプを機械パルプと同様に添

(24)

コロイド状ケイ酸の比は2.99 となつた(本例及び図中のこのデンプン量は「レベル2」と呼ぶことがある)。1702時間目には、カチオン性デンプンの量はクレ-重量の11.43 パーセントに増加し、カチオン性デンプン対コロイド状ケイ酸の比は3.99 となつた(本例及び図中のこのデンプン量は「レベル3」と呼ぶことがある)。全運転期間を通じて、抄紙機の原紙のpHは8に保たれた。

カチオン性デンプンはジャガイモデンプンを3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル-トリメチルアンモニウムクロライドで処置してデンプン中の官能基(d.e.)を0.03 にして調整したものであつた。これを冷水中に約4 電極当りの濃度で溶解させ、約80℃で30分間加熱し、冷水で約2 電極当りの濃度に希釈した。第1図に示した混合タンクに供給した。

尚、混合タンク内で添加又は変化が行われた後で(添加時間は第2図に参照の矢印で示した)は15分間を要して抄紙機において変化を安定させ

(26)

た(第2箇中水平の矢印で図示)。

カチオン性デンプンをレベル1、すなわちケイ酸に対する比が2.49に増加した後、機械のワイヤ上に覆紙繊維と共に紙物が張留するので紙の乾燥物量が増加して紙の厚さが急速に増大した。次いで、原料パルプを調整して紙の厚さを $90\text{ g/m}^2$ に減少させ、更に原料パルプの調整により灰分含量が多くなりと上昇するにつれて、紙の厚さを比較的一定に維持した。この間、白水中の固形分は僅か50パーセント以上減少し、又それ以上の固形分が保持された。

カチオン性デンプンの量をレベル2、すなわちケイ酸に対する比を2.99に増大すると、紙の厚さ及び灰分含量が再び増加し、白水中の固形分は歩留りが再び増加するにつれて減少した。

カチオン性デンプンの添加による効果、クレーの歩留りの増加が認められると共に、乾燥機が紙を過剰に乾燥させることが判明した。乾燥機内のスチーム消費が低下し、更に急速な乾燥の故に乾燥シリンダーの温度が停止させられ、乾燥機内対

(22)

昇して案内で平側に運送する機会を有したことが明らかである。カチオン性デンプンがレベル2に増加されると、再び著しい減少が生じる。

コロイド状ケイ酸とカチオン性デンプンを混合させてバインダーとすることにより、第2C図に示されるようにワイヤを流しての白水の通過速度も又増大する。単位歩留りの排水時間はこの割合でバインダーがレベル1に減少する迄増大し、その後急速に減少した。カチオン性デンプンをレベル2迄増加すると単位歩留りの時間減少は一層著しくなった。

第2D図は、カチオン性デンプン成分を添加することにより0の方向に移動される原質中のゼータポテンシャルを示す。調整の給予が歩留りの増加及び改良された特性に対応することが判る。

第2E図は、運転中の紙電流をグラフにより図示するものである。ウェブが機械上で二回巻回したことが図示されている。

第2F図は、本例で製造された紙の引張強度指数を示すチャートである。灰分より水分が飛はさ

(23)

時間57- 51900(B)

する紙の減少にも拘らず、紙は時々乾燥しすぎた。このスチーム消費の減少は紙の繊維合量が増加と共に著しく減少するという事象の結果であり、これによつて乾燥が容易となったものである。

紙の乾燥量(灰分として測定)は極めて増加したにも拘らず乾燥機は同一速度で、紙路中排水条件を変えることなく運転された。

運転条件及び結果をグラフにより第2A図〜第2H図に図示する。

第2A図には原質中の固形分濃度を運転時間に関連させて示してある。全固形分濃度が繊維及び灰分の総量より僅かに多いことが判る。これは、灰分の測定時に水と水分及びその他のクレーに含有している水分が飛ばされるためである。

第2B図は白水中の固形分濃度を示す。ここでも、全固形分濃度が上述と同一直線により繊維及び灰分の合計量を認めている。第2B図に関連して、灰分の値(この場合には未保持乾燥成分)がカチオン性デンプンがレベル1迄増加する迄急速に上

(28)

れているために、紙中のチヤイナクレーの量は示されている灰分濃度の僅か120パーセントであることを証言すべきである。これより明らかな如く、引張強度指数は極めて改良されており、コロイド状シリカ-カチオン性デンプン複合バインダーの存在下においてクレーは引張強度指数を改良する作用を有することが判る。

第2C図は、引張強度指数を半パルプ量に関連させている以外は第2F図と同様のチャートである。

第2H図は、紙の相対量のクレーが含まれているという事象にも拘らず得られた紙のB-強度が改良されていることを示す。

第2J図〜第2L図は、本例の方法で作られた紙の性質を示すチャートであり、複合シリカ-カチオン性デンプン結合材の有効性が示されている。シート粗さに関する第2M図の場合は、紙が乾燥乾燥過程の状態であつたので、この性質に換してチャートから得られる結論は全般的に恒常性のあるものではない。

(30)



本実験の結果及び製造された紙の性質から明らかに加く、本発明のバインダー複合体を用いることにより、繊維成分、セルロース物質及びバインダー間の相互フロツキュレーション（flocculation）が起こり、高強度改良された繊維特性及び紙特性が得られる。従つて、このバインダーにより、セルロースパルプに相当量の鉱物顔料を含有せしめた場合にも、本発明のバインダーを用いずに得られた大部分の割合がセルロース繊維からなり、鉱物顔料の含有量の少ないシートを有する性質と同等又はより改良された性質を得ることができる。

#### 例 II

漂白された軟木硫酸塩パルプより作られ、ウオラストナイトを顔料として含有する紙は含有しない各種原料から、実験室用予すきシート成形機を用いて予すきシートを作成した。紙質中には得られる紙の強度を改良するためにカチオン性デンプン-コロイド状ケイ酸複合バインダーを含有せしめた。使用したウオラストナイトは直径約1〜20μm、長さが直径の約15倍の針状結晶であつた。

(31)

コウト・ボンド）を示す。

試料 番号	パルプ g	ウオラ ストナ イトg	4% C.S. g	15% ゾル g	2-価 (スワット ・ボンド)
1	2.1	0	0	0	204
2	2.1	0.9	0	0	154
3	2.1	0	1.69	0	313
4	2.1	0.9	1.69	0	209
5	2.1	0	1.69	0.450	388
6	2.1	0	1.69	0.225	622
7	2.1	0	1.69	0.150	586
8	2.1	0	1.69	0.113	568
9	2.1	0.9	1.69	0.450	266
10	2.1	0.9	1.69	0.225	291
11	2.1	0.9	1.69	0.150	380
12	2.1	0.9	1.69	0.133	410

結果を第3図に示すと、ケイ酸-カチオン性デンプン複合バインダーの効果として得られる強度の向上が明らかに見られる。すなわち、チャートから明らかな加く、20%のウオラストナイトを固形成分中に含有する原料から作られた紙のZ-強度は、バインダーを使用した場合に繊維セルロース

(33)

-607-

#### 例 III

コロイド状ケイ酸としては、表面積が約500 m<sup>2</sup>/gのコロイド状ケイ酸を15パーセント含有するケイ酸ゾルを使用した。又、このゾルはSiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>Oのモル比40:1でアルカリ安定化されたものであつた。

カチオン性デンプン(C.S.)は例Iで用いた数値0.03のものと同じであつた。このカチオン性デンプンは4パーセント（重量）水溶液として添加された。

操作手順としては、コロイド状ケイ酸ゾルをカチオン性デンプンより前に紙質に添加した。ウオラストナイトを含有する紙においては、ゾル及びカチオン性デンプンを繊維成分と共に添加して紙物-バインダー-スラリーとし、これを次いでセルロースに添加した。水の総量は、通常約1重量%の望ましい濃度の紙質原液となるようにした。予すきシート製造機、実質的に同一条件でプレスを行い、乾燥した。

次に各紙質の固形分組成、及びプレス及び乾燥後の得られた紙の代表特性としてZ-強度（ス

(32)

部分のみを含有する紙に比べて高い。又、セルロース繊維のみを含有する紙にバインダーを用いた場合にもZ-強度を倍しく増大させる。

#### 例 III

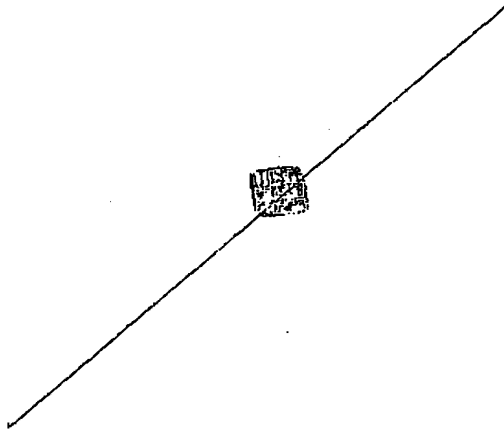
2.0 gの漂白した軟木硫酸塩パルプ及び2.0 gのイギリスチタナクレ（グレードC）で作られた各種原料から実験室用予すきシート成形機を用いて予すきシートを作成した。チタナクレは、アルカリ安定化された、15〜1.8重量%結肉成分に希釈されたコロイド状ケイ酸ゾルに分散され、この分散液を実験室用溶解機中の500mlの水に分散したパルプに添加した。2%のカチオン性デンプン溶液（C.S.=0.03）を添加し、得られた原液をシート製機に添加した。作られた、予すきシートを実質的に同一条件においてプレスして乾燥した。

これらの実験中、得られたケイ酸ゾルが用いられ、これらのゾルは単位重量当りの表面積が異なり、又異なるモル比のアルカリで安定化された。

下記組成のシートが作られ、これらは全て2 g

(34)

のバルブ及び2gのクレ-及び下記に示される樹脂及び塩のゾル並びにカチオン性デンプンを含有するものであつた。知られた手すきシートの物性も又表示されている。



( 35 )

本例より、クイ酸ゾル・カチオン性デンプン複合体がクレ-の表面に接合して有用であり、多くの場合において殆んど完全な歩留りの結果が得られていることが判る。又、上記結果より、クレ-の最大歩留りがなされるのはコロイド状クイ酸の濃度がその表面積が約300~700m<sup>2</sup>/gの範囲にあるような場合であることが示されている。

#### 例 IV

コロイド状クイ酸成分として100mlの水ガラス(R=SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O=3.8, SiO<sub>2</sub>=26.5重量%)を150mlの水で希釈し、130mlの10%硫酸中に放しく攪拌しながら酸Aを加加して得られたポリクイ酸を含むバインダーを含有する原質から実験室用手すきシート成形機を用いて手すきシートを作成した。金水ガラスを希釈後のpHは2.7であり、SiO<sub>2</sub>含量は8重量%であつた。この酸ゾルを2重量% SiO<sub>2</sub> 濃度にしてイギリスチヤイナクレ- (グレートC) に添加した後2gのカチオン性デンプン(CS)溶液(d.s. 0.08)を加加した。下記分散液が調製された。

( 37 )

特別号57- 51900 (10)									
15g ゾル	SiO <sub>2</sub> g	SiO <sub>2</sub> 表面積 m <sup>2</sup> /g	24CS g	24CS g/m <sup>2</sup>	重量 g/m <sup>2</sup>	面積 cm <sup>2</sup>	引張り強度 指標(SCAN P16:76)	伸 び %	灰分 %
1	2.3	900	20	8.5	153	780	21.5	3.5	37
2	3.3	900	40	7.5	170	780	19.7	4.0	40
3	1.7	900	40	9.7	151	750	22.8	5.0	36
4	2.3	600	40	8.5	150	830	17.7	4.5	47
5	3.8	550	20	7.1	198	810	18.0	5.0	48
6	3.0	950	20	7.8	176	800	17.4	4.5	45
7	2.8	500	45	7.1	199	800	16.0	4.5	45
8	3.0	500	45	7.8	182	790	18.0	5.0	43
9	3.3	350	45	7.5	185	840	15.7	6.0	46
10	3.8	200	100	7.5	170	730	16.5	6.0	33
11	5.0	200	100	7.5	165	730	16.5	5.5	37
12	0	-	-	10.0	141	700	19.4	6.0	28
13	SiO <sub>2</sub> 2.0	カチオン性デンプン濃度加し 2.0g/m <sup>2</sup> のチヤイナクレ-のみ	-	10.0	141	700	19.4	2.5	41

a) NaOHの代りにアンモニウムで安定化、モル比=  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{NH}_3}$

( 38 )

	クレ- g	24CS g	24CS g
1	2.0	5.2	9.0
2	2.0	4.4	7.4
3	2.0	4.4	7.4
4	2.0	2.0	7.1
5	2.0	2.5	7.1

1、2及び4の各分散液は500mlの水中に2.0gの漂白収木硫酸塩バルブを含有する実験室用溶解液に入れて充分に攪拌した。分散液3及び5は上記混合前に5時間放置された。混合後、直ちに手すきシートを作成し、プレス乾燥した。これらのシートの特性は下記の通りであつた。

試 番	引張り強度 指標(SCAN P16:76)	伸 び %	灰分 %
1	139	28.8	7.5
2	151	25.3	6.5
3	148	23.6	7.0
4	157	22.4	6.5
5	154	21.2	7.0

( 38 )

例Ⅳで作成された試料と比較すると、引張り強度は改良されているものの、植物タン料の歩留りは同例ほど大きくない。

#### 例 V

下記の各種原料より実験室用手すりシート成形機を用いて手すりシートを作成した。

1. 粒径約2～20μm、大部分の粒径が約5μmの2gのチヨーク、2.0gの水及び3.8gのコロイド状ケイ酸（1.5%総固形分、表面積500m<sup>2</sup>/g）を実験室用溶解機内の完全に漂白された軟木硫酸塩パルプ2.0gと500mlの水からなる原質に添加した。このチヨーク-ケイ酸-パルプ原質に7.1gのカチオン性デンプン溶液（2.0%総固形分、d.s.=0.03）を添加した。この試料より実験室用手すりシート成形機内でシートを作成し、このシートをプレスし、乾燥した。
2. コロイド状ケイ酸ゾルの量を5.2g、カチオン性デンプン溶液の量を9.7gにした他は上記1と同様にしてシートを作成した。
3. コロイド状ケイ酸ゾルの量を6.0g、カチオ

(39)

試料番号:	1	2	3	4	5	6
質量g/m <sup>2</sup>	192	201	200	110	174	100
密度kg/m <sup>3</sup>	740	800	760	635	820	605
引張り強度係数 SCAN P16:75 Nm/g	16.0	20.0	17.3	50.7	10.5	31.4
伸び%	7.5	5.5	4.0	5.5	6.0	7.5
水分含量%	50	47	48	4	45	1

(41)

#### 特開第57- 51900(11)

ン性デンプン溶液の量を10.3gとした他は上記1と同様にしてシートを作成した。

4. 同様な方法によりチヨークなしで参考例シートを作成するに際し、3.8gのコロイド状ケイ酸ゾルを500mlの水中の2.0gのパルプに添加し、次いで7.1gのカチオン性デンプン溶液を添加した。
5. 同様な方法により、バインダーを含有しない参考例シートを作成した。10gのチヨークを500mlの水中の2.0gのパルプに添加したが、バインダーは添加しなかった。チヨークの添加量が多かったため、歩留りは悪かったにも拘らず、参考シート中の植物含量はバインダーを用いた場合とは同等であった。
6. 添加剤を用いることなく500mlの水中に2.0gのパルプを含有する原質溶液のものよりシートを作成した。

(40)

上記結果より、本発明のバインダーを使用することによりタン料の溶解に拘らず強度が増大し、且つ歩留りが増大することが得る。パルプに対して用いられたバインダー量より判断して、試料1-3においては実質的に全部の植物タン料が保持されているものと思われる。

#### 例 VI

約1～5μmの粒径範囲のノルウェーダルク（グレードITエキストラ）2.0g、水8.0g及びコロイド状ケイ酸（1.5%総固形分、比表面積460m<sup>2</sup>/g）3.8gよりなるスラリーを実験室用溶解機内の2.0gの完全に漂白された軟木硫酸塩パルプと500mlの水からなる原質に添加した。得られた原質に6.9gのカチオン性デンプン（2.4%総固形分、d.s.=0.033）を添加した。シートを実験室用手すり成形機内で作成し、プレスして乾燥させた。

参考試料として、4.0gのタルクを2.0gのパルプと500gの水に添加し、バインダーは添加せずにシートを作成した（タルクの量が多いため歩留りの悪さを除き、仕上がったシート中の植物含

(42)

量はバインダーを用いた場合とほとんど等しくなった。

	バインダー有り	バインダー無し
坪 食 $g/m^2$	138	214
断 裂 $kg/m^2$	825	715
引張り強度指数 (GUAN P16:76) $Nm/g$	15.5	3.1
伸 び %	6.5	3.0
灰分含量 %	4.8	5.1

例 V と同様、バインダーをタルク紙糊テン料と用いた場合に強度特性及び歩留りが改良されていることが判る。

#### 例 Ⅷ

本例においては、本発明が相当多量の非セルロース繊維を含有する紙質においても有効であることを示すために本発明のバインダー系を各種の紙質に添加した。

セルロース繊維としては、完全に脱脂した軟木紙繊維パルプを用い、非セルロース繊維としては、 $5 \mu m$  の粒径のフェノール樹脂繊維を配合した。

(43)

性を測定したところ下記の通りであった。

紙質	坪 食 $g/m^2$	断 裂 $kg/m^2$	引張り強度 指数 $Nm/g$	Z-強度 (スコット -メソッド)	伸 び %
1	88	650	55	135	9
2	91	530	33	84	11
3	88	520	40	120	10
4	90	520	44	132	10
5	85	520	44	138	11
6	94	540	48	152	12
7	99	550	47	149	11

上記結果より明らかな如く、ガラス繊維を添加するとZ-強度が減少し（紙質1と2を比較）、次にケイ酸ゾル及びカチオン性デンプンの両者を添加するとは元の値を増加した（紙質1と4を比較）。紙質5、6及び7より作られたシートはガラス繊維を含有しない紙質1から作られたシートよりも高いZ-強度値を有した。

#### 例 Ⅸ

工業的試験を行い、造工された、オフセット用のスーパーカレンダーに掛けられた  $85 g/m^2$  の

(45)

#### 特開57- 51900 (12)

ガラス繊維を用いた。コロイド状ケイ酸ゾルは約  $400 ml/g$  の比表面積のシリカ粒子を含有するものであり、このゾルのケイ酸量は元素15重量部であつたが、バインダー系に用いる前に水で1.5重量部のケイ酸含量に希釈した。使用したカチオン性デンプンは0.02の濃度を有し、2重量部希釈して使用した。

下記紙質が作成されたが、紙質1～3は比較用のものである。

紙質	セルロース 繊維 $g$	ガラス 繊維 $g$	ケイ酸ゾル $g$	カチオン性 デンプン $g$	デンプン /ゾル比
1	1.6	-	-	-	-
2	1.6	0.3	-	-	-
3	1.6	0.3	-	1.12	-
4	1.6	0.3	0.187	1.12	8
5	1.6	0.3	0.372	1.12	4
6	1.6	0.3	0.496	1.12	3
7	1.6	0.3	0.744	1.12	2

これらの七つの紙質より、手すきシートを実験用手すきシート成形機で作成し、得られた紙の特

(46)

性を有する印刷紙を作成した。使用した機械は二本ワイヤーペロイト "Bel-Baie" 機であり、約  $600 m/min$  の速度で約  $10,000 kg/時$  の生産能力を有するものであつた。造工は "オン-ライン" 方式によりシートの各面に炭酸カルシウムを  $10 g/m^2$  散布して行われた。セルロース繊維は完全に漂白された70%の繊維強度木パルプと30%の硫酸塩軟木パルプよりなるものであつた。白水のpHは8.5であつた。

使用された機械の運転に際して、それによつて劣化する紙の品質収率は極めて厳格なものであつた。その結果、正常運転において、仕上った塗紙の高割合、約25%が「損紙」とされた。損紙とは不満足な紙であり、紙質に損傷を受けて紙ウェブに再形成されるものである。その結果、機械のヘッドボックスに供給される紙質中には損紙の再スラリー化廃棄物の形でテン料が多量に含まれている。損紙の割合はしばしば全紙質中の損紙分の50%程度になることがある。

損紙より追加されるテン料の存在は機械の正常

(46)

運転において原因となる。何故ならば、その製紙ワイヤー上の歩留りは低く、殆んどが白水に流れて連続的に廃水に含まれてしまうからである。又、損耗の甚くは原因があるので、ベースシート中のタン料含量がワイヤー特性を不均一にし、その結果紙ウェブの製造中に多数の破損が生じて製造損失となる。

第4図は、本発明の方法においてコロイド状ケイ酸を漸増添加する本例の実験で用いられている一般的な運転操作のフローチャートを示す。

混合タンク No. 1 においては、プラントで使用される代替的な二種の漂白パルプ、すなわち前者は完全に漂白されている70%の硫酸塩パルプ及び30%の硫酸塩パルプがスラリー化された紙漿と共に混合された。紙漿の濃縮によって生ずる原料中のタン料の量の変化に処置するため、所定量の追加タン料（炭酸カルシウム）の漸増調整が行われた。この点において、追加タン料の漸増量はベースシート生産ライン上で連続的に測定されている灰分含量によって異なり、仕上った

(47)

で約2重量%迄希釈して混合タンク No. 2 に添加した。

カチオン性デンプンを完全に混合した後、原料を混合タンク No. 3 に移し、そこでこれに上記説明と同様のコロイド状ケイ酸ゾルの溶液の添加を乾燥ベースシート1トン（メートル法）当り2.1 kg  $\text{SiO}_2$  に相当する割合で添加した。

混合タンク No. 3 より原料を正常速度で運転されている抄紙機のヘッドボックスに供給してベースシートを形成し、これを次いで乾燥し、炭酸カルシウムを含有する加工スリッパで加工し、常速に従ってカレンダー掛けを行う。

第5図は、前記コロイド状ケイ酸及びカチオン性デンプンの添加効果をグラフにより図示するものである。チャートの縦軸は前記コロイド状ケイ酸及びカチオン性デンプン添加前の工業運転時の白水および原料の濃縮が示されている。炭酸カルシウムはヘッドボックスにおける原料中の全固形分は約15.5 g/g であり、その約8.5 g/g が繊維であり7.7 g/g が灰分であることがわかる。この原料より

(48)

#### 例57- 51900(18)

原紙シート中の灰分を乾燥量の15重量%に保つために十分な量の炭酸カルシウムタン料が添加された。

更に、混合タンク No. 1 において、15重量%の  $\text{SiO}_2$  を含有するコロイド状ケイ酸溶液の形で乾燥ベースシート（メートル法）1トン（メートル法）当り1.7 kg の  $\text{SiO}_2$  に相当する量を添加した。このコロイド状ケイ酸ゾルはアルカリで  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  のモル比45 : 1 の割合で安定化された。又、ケイ酸の粒径は約5-7 nm の範囲にあり、表面積は約500  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。

これらの物質を完全に混合して、混合タンク No. 2 に移し、このタンク内でカチオン性デンプンを乾燥ベースシート1トン（メートル法）当り10.2 kg の割合で添加した。このカチオン性デンプンは、ジヤガイモデンプンを3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドで処理して得られた紙漿液（d.s.）0.03 を有するものであった。これを冷水中で約4重量%の濃度で分散し、約50℃で30分間加熱し、冷水

(49)

り製造されるベースシートの灰分含量は約3パーセントであった。

第5図より明らかな如く、コロイド状ケイ酸及びカチオン性デンプン添加前の工業運転における白水には10.5 g/g の固形分（6.0 g/g の灰分及び4.5 g/g の繊維）が含まれていた。

上記コロイド状ケイ酸及びカチオン性デンプンの添加効果は第5図の右側に示されており、ヘッドボックス中の全固形分は約6 g/g に減少し、繊維は5 g/g よりやや少く、灰分は約1.5 g/g となった。白水中の全固形分は約1 g/g に低下し、繊維は約0.5 g/g、灰分は約0.5 g/g となった。このベースシートは約15パーセントの灰分を含み、運転中の機械の故障はシートの灰分が僅か3%である工業運転時の場合よりも実質的に少なかった。

試験結果の示すところによれば、上記の仕上ったベースシートは、紙の性能を通常劣化させる程度の約3パーセント乃至約15パーセントの追加量のタン料を含んだにも拘らず、タン料の追加によって紙の強度特性又は印刷特性は実質的に低下し

(50)

なかつた。逆に、或る程度の増量は著しく向上した。例えば、スコット・ボンド法によつて測定される2-物炭あるいは内部結合強度は15パーセントレベルのテン料添加時において3パーセントレベルのテン料添加時の場合よりも85パーセント向上している。又、LOT (Instituut Voor Grafische Techniek, アムステルダム) の破断紙むけ試験は40%増加し、破断値も40%増加した。

破断面に亘つて行われた試験期間中の試験結果より、損破の原因への還元量を従来よりも増加させることが可能であることが判明した。約16時間と重なる一時期においては全原質を損破でまかなうことができた。更に、テン料を追加した場合にもベースシート中の15パーセントのテン料を2週間と亘つて維持することが可能であり、得られた戻分の増加分によつて製紙機械の故障が少くなり故障が防がれて生産性が向上することが判明した。

更に、テン料の歩留りが増大したこととヘッドボックスの腐食が減少したことが相まつて、ワ

( 51 )

	実験 1	実験 2	実験 3
坪 量 $g/m^2$	8.5	8.5	8.5
戻分含 量 %	1.7	2.8	2.4
引張り強度増加			
縦方向 $Nm/g$	66.2	64.2	64.5
横方向 $Nm/g$	23.7	22.5	26.8
破断強度 $KPa$	214	294	318
破断紙むけ抵抗 IGT			
トップ値	73.4	92	112
ワイヤ側	68.7	83	112
内部結合強度 スコット・ボンド $J/m^2$	225	306	525
ヘッドボックス腐 食 $g/g$ 腐蝕分	15.5	10.1	6.3
白水時腐 食 $g/g$ 腐蝕分	10.5	5.2	1.2
歩 留 り %	32.3	48.5	81.0

実験1は例題の施工され、スーパーカレンダーに掛けられた印刷製紙用機械の長期間の運転の平均成績を示す。セルロース繊維は共に完全に溶

( 53 )

-612-

特開57- 51900 (14)

イヤ上の歩留の排水速度を著しく改良した。これは、勿論、機械運転の向上が可能となつたことを意味し、これによつて更に生産性が向上する。

抄紙機のワイヤ上の破断及び腐蝕の歩留りも又著しく改良された。

歩留り率は、ヘッドボックス内の全固形分濃度と白水時の全固形分濃度の差をヘッドボックス内の全固形分濃度で除して100を掛けることによつて求められる。従つて、上記ケイ酸ゾル及びカチオン性デンプン添加前の工業運転区においては、歩留りは  $\frac{15.5-10.5}{15.5} \times 100$  すなわち32%であるのに対し、本発明の方法を使用した結果、歩留りは約81% ( $\frac{6.3-1.0}{6.3} \times 100$ ) に増加した。この高い歩留り率より、白水の清浄化及び純分が劇的になつた。

#### 例 Ⅱ

更に、二級操作の相点を示すために、例Ⅱで説明した工業用機械を用いて各条件下で実験を行つた。これらの実験結果を表2に略記する。

( 52 )

白された70%硫酸塩便木パルプと30%硫酸塩軟木パルプとよりなるものであつた。損破の通常量を調整させた。ベースシートは各面  $10 g/m^2$  の炭酸カルシウムで塗工した。

実験2は同一の繊維を用い、通常量の損破を調整させ、コロイド状ケイ酸として例Ⅱの仕様の15%水性ゾルを用いた、例Ⅱの施工され、スーパーカレンダー掛けされた印刷製紙用機械の長期運転の平均成績を示す。コロイド状ケイ酸は乾燥ベースシート1トン(メートル法)当り3.8kgの割合で混合タンクNo. 1に添加した。カチオン性デンプンは乾燥ベースシート1トン当り11.8kgの割合で混合タンクNo. 2に添加した。このカチオン性デンプンは例Ⅱの仕様のものであり、添加方法も例Ⅱと同様である。混合タンクNo. 3には何の添加も行われなかつた。ベースシートは、硫酸塩各面  $10 g/m^2$  の炭酸カルシウムの塗工が行われた。

実験3はケイ酸ゾルを二面に分けて添加した他は実験2と同様に行つた。混合タンクNo. 1

( 54 )

では乾燥ベースシート1トン当り2.5kgのSiO<sub>2</sub>が添加された。混合タンクNo. 2には、カチオン性デンプンが乾燥ベースシート1トン当り13.7kgの割合で添加された。混合タンクNo. 3には2回目のケイ酸ゾルが乾燥ベースシート1トン当り1.5kgのSiO<sub>2</sub>の割合で添加された。

#### 例 X

更に本発明及びバインダーのカチオン性デンプン成分の各種濃度の効果を示すために、全て同一種類及び量のケイ酸ゾルを含有し、各種濃度の(d.s.)のカチオン性デンプンを含有する紙質を用いて実験用手動成形機を用いて2系列の手すきシートを作成した。

カチオン性デンプンとしては二種類の原料デンプン(A及びB)を用いて下記表に示す濃度を得た。

手すきシート作製に用いた紙質は、全て1.09gのケイイナクレー(イギリスケイイナクレー、グレートC)を2.72gのコロイド軟ケイ酸ゾル(1.5%総固形分、液面積550m<sup>2</sup>/g)と混合し、

( 55 )

#### 例 57- 51900(15)

このスラリーを500mlの水に分散した1.63gの完全漂白軟木硫酸塩パルプを含有する実験用溶解機に添加した。これらの成分を溶解機中で30秒間混合し、調製したカチオン性デンプンを添加した。約15秒間更に混合を続け、次いで紙質を手すきシート成形機に添加した。

各種デンプンの使用量及びその添加量並びに作成された手すきシートの物性を下表に示す。

各種シートの引張り強度試験を添加デンプン量(デンプン及び糊結合体の合計に占める重量パーセントとして計算)の函數として図8に示す。同図において、置換度(d.s.)が低い場合には多量のデンプンが必要となり、置換度(引張り強度係数)をもたらしようになることが明らかに示されている。すなわち、置換度0.033を有するデンプンAは約3.5%添加時に最大強度を与えるのに対し、0.020のd.s.のデンプンAは4.3%添加時に最大強度を与える。デンプンBにも同様な傾向がみられ、0.047 d.s.においては4.2%添加時に強度が最大であり、0.028 d.s.においては約4.8%添加時に最大である。

( 56 )

シート No.	デンプン				デンプン/ SiO <sub>2</sub> 比	坪 量 g/m <sup>2</sup>	密 度 kg/m <sup>3</sup>	引張り強度係数 SCAN P16:76 Nm/g	伸 び %	灰分含量 %
	ラベル	d.s.	添加量							
			g	g						
A 1	A	0.020	40.0	3.6	2.4	91.6	819	22.0	7	30
A 2	A	0.020	57.1	4.2	2.8	91.6	821	24.4	7	32
A 3	A	0.020	65.3	4.8	3.2	94.3	824	23.8	7.5	33
A 4	A	0.033	40.8	3.0	2.0	78.9	556	25.0	8.5	24
A 5	A	0.033	49.0	3.6	2.4	80.7	564	25.4	8	27
A 6	A	0.033	57.1	4.2	2.8	82.8	587	22.7	8	27
A 7	A	0.033	65.3	4.8	3.2	85.3	575	21.6	8	29
B 1	B	0.026	49.0	3.6	2.4	95.9	586	17.7	6	34
B 2	B	0.026	57.1	4.2	2.8	91.1	562	19.8	6	31
B 3	B	0.026	65.3	4.8	3.2	87.0	572	20.4	6.5	25
B 4	B	0.047	49.0	3.6	2.4	75.4	546	19.6	6	30
B 5	B	0.047	57.1	4.2	2.8	81.0	542	20.5	6.5	25
B 6	B	0.047	65.3	4.8	3.2	79.1	575	18.4	6	22

( 57 )

## 例 Ⅱ

本例は紙質フラインベーパー製造への本発明の適用可能性に関する。

実験用抄紙機を用いて一連の実験を行い 75 g/m<sup>2</sup> 坪量の紙質フラインベーパーを製造した。抄紙機のヘッドボックスに供給した紙原質は 50 重量%の完全脱白硬木調成紙パルプ、20 重量%完全脱白軟木調成紙パルプ及び 30 重量%のテン料で調成されていた。テン料としては二種類のものを用いられ、一つは抄紙用チヨーク (CaCO<sub>3</sub>) よりなる通常のテン料であり、他の一つは密度が約 0.2 g/cm<sup>3</sup> 及び 99 %の乾燥が 10 mm 未満の膨張パーライト (expanded perlite, 高嶺岩) よりなる低密度テン料であった。参考実験 (実験 A) においては、CaCO<sub>3</sub> を唯一の鉱物テン料として含有する原質に 0.2 重量%のポリアクリルアミド保持助剤 (retention aid) を添加した。実験 B ~ E においては鉱物テン料を炭酸チヨーク単独、チヨークと膨張パーライトの混合物を經由して、膨張パーライト単独に至るまで変化した。本例の全実験に

(58)

実験例	本 発 明			
	A	B	C	D
CaCO <sub>3</sub> 重量%	30	30	25	15
パーライト 重量%	-	-	5	15
密度 g/m <sup>3</sup>	530	645	670	570
調成 (スキャンプ 29: 69)				
縦方向 mN	4.7	4.2	4.6	5.4
横方向 mN	2.8	2.5	3.2	3.0
引張り強度指数 (SCAN P16: 76)				
縦方向	28	38	33	30
横方向	15	22	20	19
引張り強度エネルギー吸収				
縦方向 J/m <sup>2</sup>	27	48	41	35
横方向 J/m <sup>2</sup>	18	37	30	25
表面紙むけ強度 (デニソンワックスビタ)				
トリア側	9	16	12	12
ワイヤ側	12	18	12	13

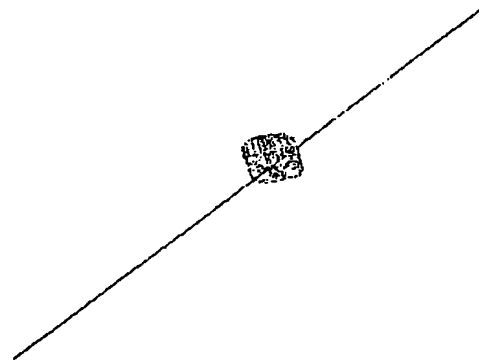
(59)

-614-

特開 57- 51900 (16)

において添加されたバインダーの量は同一、すなわちバインダー中の固形分として原質全重量に對して 0.5 重量%のクイックソル (表面積約 500 m<sup>2</sup>/g) 及び 1.5 重量%のカチオン性デンプン (置換度: 0.03) であった。

実験結果は下表より明らかであり、第 8 A 図乃至第 8 G 図の実験結果の概つかをグラフ表示する。



(60)

本例の表及び第 8 A 図乃至第 8 G 図のグラフより明らかな如く、本発明のバインダー複合体は適当量の膨張パーライトの添加を可能にし、紙製品の特性は同一又はより良いものとする事が判る。

第 8 A 図は、本発明のバインダーが公知の添加物 (実験 A) と比べて横方向 (曲線 M.D.) 及び縦方向 (曲線 C.D.) の両方において弾性モジュラスを実質的に改良したことを示している。事実、膨張パーライトが添加された実験 C 及び D の弾性モジュラスは参考例 A より高く、チヨークテン料を膨張パーライトで完全に置換した実験 B においても実験 A と同程度であった。

第 8 B 図、8 C 図、8 E 図及び 8 F 図は引張強度指数、引張強度エネルギー吸収、配さ及び表面紙むけ抵抗 (デニソンワックスビタで表す) に関しても同様な良好な傾向が得られていることを示す。

第 8 D 図は、チヨークを膨張パーライトで置換した場合に密度が減少することを示す。

(61)



第8G図は、紙製品の各種密度におけるベントセン (Bendtsen) 相度 (SCAN P-21) を示す。本発明の紙 (実験A) と実験B (本発明のバインダーを用い、チヨーク単独を鉱物として含有) の曲線は極めて近似しているためチャートに同一曲線として描かれている。チャートより明らかな如く、本発明のバインダー複合体及び高割合の膨張パーライト含有紙は低密度の平滑な低ベントセン値) 紙を得ることを可能にした。

#### 例Ⅷ

本例は、本発明がセルロース及び非セルロース繊維の両者を含み、鉱物タン料で増量されている原質からつくられる特殊紙に有用であり、特に低密度鉱物タン料を増量剤として用いる場合に良好な結果が得られることを示すものである。

三抄の原質が使用された。全ての原質は50重量%の完全線目収木繊維造パルプ、20重量%の鉱物繊維 (鉱物ウール繊維)、1.43重量%のロイッド状ケイ酸ゾル (比表面積: 約  $500\text{m}^2/\text{g}$ ) 及び3.57重量%のカチオン性デンプン (置換度: 0.03) を

(62)

	A	B	C
重量%	50	50	50
重量%	20	20	20
重量%	25	15	0
重量%	0	10	25
重量%	1.43	1.43	1.43
重量%	3.57	3.57	3.57
重量%	315	325	320
重量%	0.52	0.72	0.77
重量%	510	450	415
重量%	12.6	12.9	11.7
重量%	6	6	6
重量%	0.275	0.328	0.284
重量%	45.1	46.8	45.1
重量%	97.0	100	97.0

(64)

-615-

特開57- 51900 (17)

含有した。原質の残りの25重量%はチヨーク、膨張パーライト又はその混合物よりなる。全てパーセントは乾燥固体として原質全体に基いて計算されている。

実験用手すきシート成形機で成形される原質を調製する場合には、ケイ酸ゾルは1.5%溶液として使用し、カチオン性デンプンは1%溶液として使用した。試料A及びCの原質の調製に当つては、鉱物タン料 (それぞれチヨーク単独及び膨張パーライト単独) は最初にケイ酸ゾル溶液中でスラリー化した。試料Bの原質の調製に際しては、鉱物タン料 (15%のチヨーク及び10%の膨張パーライト) を最初に混合して、その後ケイ酸ゾル溶液にスラリー化させた。三つの場合の全てにおいて、鉱物-ゾル-スラリーは実験用溶解槽内で300 mlの水中で予め混合された鉱物繊維- 膨張塩パルプに添加された。溶解槽内で30秒混合後、手すきシート成形機上で各種シートを成形し、5Kg/ $\text{cm}^2$ でプレスした。乾燥紙の特性を表に示す。

(63)

試料A、B及びCは、チヨークタン料の一部又は全部を膨張パーライトで置換して密度を低下させると共に、チヨークが単独の鉱物タン料又は増量剤の場合と同等のその他の性質を保持させることが可能であることを示している。又、灰分含量に基いて計算した歩留りが全ての場合において殆んど100%に近いことは注目すべきである。これは、本発明のバインダー複合体が使用されない場合には膨張パーライトの歩留りが低いことを考えると真実のものである。

#### 例Ⅸ

本例は、紙木材繊維紙を作成する二本ワイヤ抄紙機から出る白水の透明化に関する。この抄紙機の通常製造過程の発生する白水試料を採取し、固形分含量及び固形分の種類を分析した。固形分含量は7g/lであり、固形分の約60重量%がチヤイナクレールとチヨークで構成されていた。

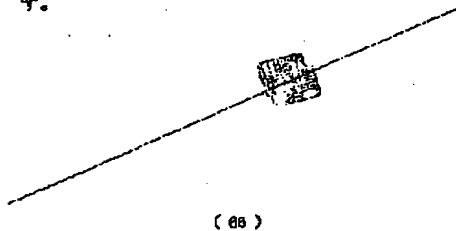
白水の試料に種々の量のカチオン性デンプン及びケイ酸ゾルを添加した。置換度0.033を有するカチオン性デンプンを4重量%のデンプンを含有

(65)

する溶媒として使用した。コロイド状ケイ酸ゾルは約 5 ㎖の粒径を有し、約 500 m<sup>2</sup>/g の比表面積及びケイ酸濃度 15 重量%を有するものであった。

下張の各実験において、500 ml の白水をビーカーに入れ、各記号量のケイ酸ゾル及びカチオン性デンプンの添加を行った。ビーカーの内容物を激しく攪拌し、次いで攪拌を止めた。各記号時間の経過後、20 ml の濁度試験試料がビベットによつて各ビーカーの内容物の液面から 5 ㎖の深さから採取された。濁度試験は、スエーデン標準規格 SIS により濁度計 (Hech model 2100A) 内で行われ結果を FTU (Formazin Turbidity Units) で与えた。値が小さい程、得られた透明性は良好である。

白水試料への添加条件及び試験結果を下表に示す。



(66)

本例の如く提示される結果の示すところによれば、本発明のバインダーを白水に添加することにより白水中の固形分の沈降速度が上昇し、濁度の減少がもたらされる。更に又、上記結果より、試験 5 においては殆んど透明の白水が得られており、試験 1 の未処理白水に比して実質的な改良がなされていることが判る。

#### 例 IX

本例は、張り合せ板紙及び印刷紙の生産工場から出る白水の透明化に関する。白水試料は、工場から出る混合白水より採取し、固形分含量及び固形分の種類を分析した。固形分含量は 1.1 g/l であり、固形分の約 25% は細料 (主にチャイナクレイ) であった。白水を PERCOL<sup>®</sup> 1667 (白水処理剤の代表例) と本発明のケイ酸ゾル及びカチオン性デンプンよりなるバインダーで処理した際の沈降速度及び白水の濁度を測定するために多くの実験を行った。

沈降速度は、目盛りの付いた、頂部の最も幅の広い内径が 110 mm で高さ 400 mm の円錐形ロートを

(68)

—616—

試験 57- 51900 (18)

白水 試料	白水 量 ml	イオンデンプン 濃度 g	15%ケイ酸 ゾル g	重量比 R	試料量 (乾燥 重量) g	15分 FTU	5分 FTU
1	500	-	-	-	-	*	900
2	500	1.75	-	∞	2	*	550
3	500	1.17	0.15	2	2	*	270
4	500	2.93	0.39	2	5	*	91
5	500	5.85	0.78	2	10	23	17

\* = 測定不能、1000 FTU を超える。

\*\* = 添付量は、一方において系加カチオン性デンプン及び添加ケイ酸ゾルの総重量を基に計算すると共に、他方において白水 500 ml 試料中に現われる 3.5 g の固形分に基いて計算した。

R = カチオン性デンプン対ケイ酸ゾルの重量比

(67)

用いて行った。白水の 1200 ml の試料液にケイ酸ゾル及びカチオン性デンプンを激しく攪拌しながら添加した。試料液を次いで目盛りの付いたロートに注加し、放置したところ、殆んど透明な上層と濁った下層間の界面が徐々に下降した。この界面がロート上の 100 ml のマークを通過する毎に時間を測定し、計算された沈降速度を第 7 図にプロットした。

殆んど透明の上層は凝集物 (flock) を殆んど含んでいないが、各微細の微粒子及び細料粒子のために乳白色を帯びている。従つて、試料をロートに注加後 15 分後に界面よりかなり上部の箇所から採取した試料を用いて濁度を測定した。又、この沈降時間後にロートより試料を採取して白水の固形分含量を測定した。

濁度はスエーデン標準規格 SIS により濁度計 (Hech model 2100A) で測定し、結果を FTU で表わした。FTU 値が低いほど、透明度は良好である。

試験結果を下表に透明相の固形分含量及び沈降速度と共に掲記する。表中の沈降速度は第 7 図の

(69)

200 mlと600 mlレベル間の直線から計算したものである。

添加剤を用いない参考実験を行い、沈降速度を測定し、第7図にプロットした(試料A)。

一連の比較実験をPERCOL®1697を添加剤(0.5%溶液)として用いて行つた。1200 ml白水試料にPERCOL®1697の0.5%溶液をそれぞれ2 ml、1 ml、0.8 ml、0.6 ml、及び0.4 ml添加し、次いで沈降速度を測定した。この添加剤では、0.6 mlの添加量の場合が最良の結果を与えた(第7図の試料B)。

次に、本発明のバインダーを用いた実験を行つた。この一連の実験においては、クイ酸ゾル及びカチオン性デンプンの添加量、およびデンプン対クイ酸ゾル重量比(R)を変化させた。二つの場合に最良の結果が得られ、一つは固相度0.047のカチオン性デンプンの2%溶液3.7 gとクイ酸ゾルの1.5%溶液3.8 gを用いた場合(試料C)、もう一つは固相度0.047のカチオン性デンプン2%溶液2.5 gと1.05%のクイ酸ゾルを用いた場合

(70)

カチオン性デンプンバインダー複合体、特にコロイド水クイ酸が追加加される、すなわち一部を最初の懸濁物形成液に添加して得られる複合体を使用することにより、製紙方法が実質的に経済的となり、技術的な製品が得られるようになる。このバインダー系をパルプ原質のみに用いることにより、化学パルプの代りに機械パルプを突発割合置換して用いることができる程度に強度特性が改良されると共に、その他の望ましい特性も維持することが可能となる。一方、特別な強度特性が必要とされる場合には、望ましい特性を維持しつつシート厚度を減少させることができる。

同様に、シートの特性を維持或は一層改良しながら従来よりはるかに多量の割合の鉱物性材料を使用することも可能である。或は、タン料を含有するシートの特性を改良することができる。

又、本発明のバインダー系を用いることにより、鉱物及び繊維子の歩留りが増大し、白水の問題が減少する。例示したように、本発明に開示する系を用いることにより白水中の固形分を有利に濃縮

(72)

-617-

特開昭57-51900(19)

(試料D)であつた。試料Cのデンプン対 $\text{SiO}_2$ の重量比(R)は1.5:1であり、試料Dは2.0:1であり、例れの場合も使用したクイ酸ゾルは約500 ml/gの比表面積を有するアルカリ安定化クイ酸ゾルであり、<sup>最初の</sup>固相度が15%で、使用前に1.5%に希釈して使用した。

試料A-Dの結果を下表に示す:

試料	固相度 15分後 FTU	固形分 含量 g/g	沈降速度 ml/分	透明化度*
A	80	580	340	52
B	58	320	400	75
C	23	280	-	77
D	20	270	690	78

\*「透明化」の固形分含量を初期濃度1100 ml/gで除した値

表より明らかな如く、最良の結果は、本発明を用いた場合、すなわち試料C及びD、特に後者の場合に得られる。

上記説明より判るように、コロイド状クイ酸-

(71)

させることができ、白水の処分又は再使用を容易にすることもできる。

更に、シートの厚さを減少させる能力又は紙物含量を増大する能力により、紙の乾燥に必要とされるエネルギーを減少させることができ、又使用繊維量が少なくてすむので、木材繊維のパルプ化に必要とされるエネルギーを減少させることができる。又、排水速度の上昇及びワイヤ上の歩留りの増大によつて機械濃度の上昇が可能である。

更に又、本発明のバインダー複合体は白水の固形分含量を減少させることが可能であり、従つて原質それ自体への添加剤として本発明のバインダー複合体を使用しない紙工場においても固形分を減少させることができる。かように、本発明のバインダー系は、白水中の固形分の回収を改良し、全製紙工程の経済性を改良する。

上記説明においては、もつぱら好ましい実施形態を示すに留まつたが、本発明をかかる意味に限定する意図は元よりなく、むしろ特許請求の範囲に規定される精神及び範囲内においてあらゆる修

(73)

特開57- 51900 (20)

正及び変更を行うことが可能である。

に図示するチャートである。

# 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の特徴を種々実現している製紙方法のフローダイアグラムである。

出願人代理人 結 要 精

第2図及び第2A図～第2E図は、例1の抄紙機の本発明の方法による試験運転及びそれより得られた紙の特性を示すチャートである。

第3図は、例1の結果をグラフ的に図示するチャートである。

第4図は、本発明の方法による製紙方法のフローダイアグラムである。

第5図は、本発明の方法による抄紙機の試験運転を示すチャートである。

第6図は、本発明の製紙方法の一例におけるカチオン性ゼラチンの添加量の函数として引張り強度指数を示すチャートである。

第7図は、白水試料中の固形分の沈降速度及び本発明の各種特徴を示すチャートである。

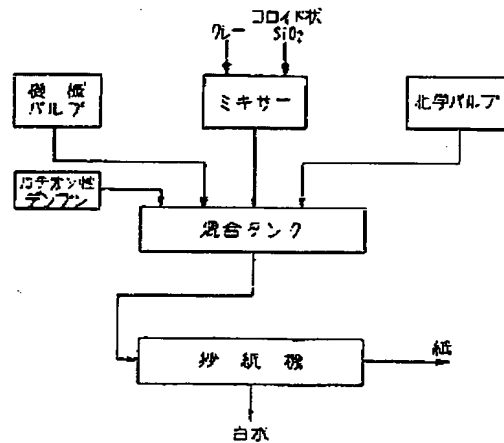
第8A図～第8G図は、例2の結果をグラフ的

(74)

(75)

図面の添書(内容に変更なし)

FIG.1



特開昭57- 51900 (21)

FIG. 2

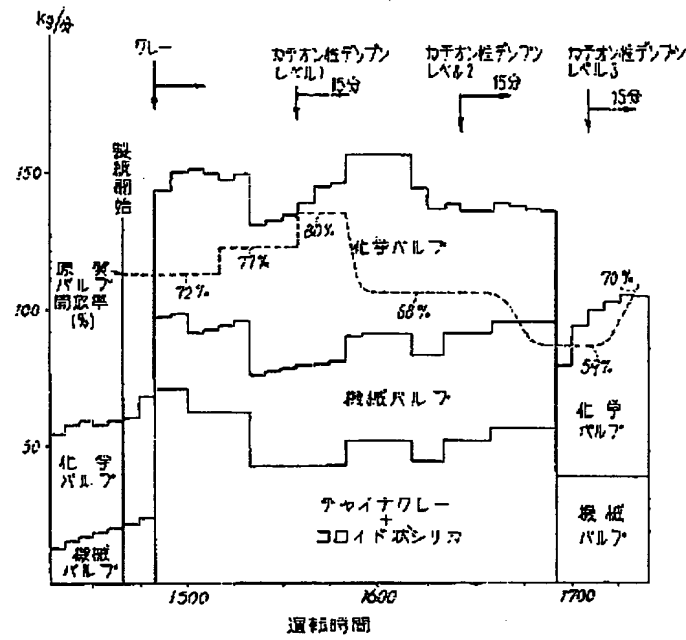
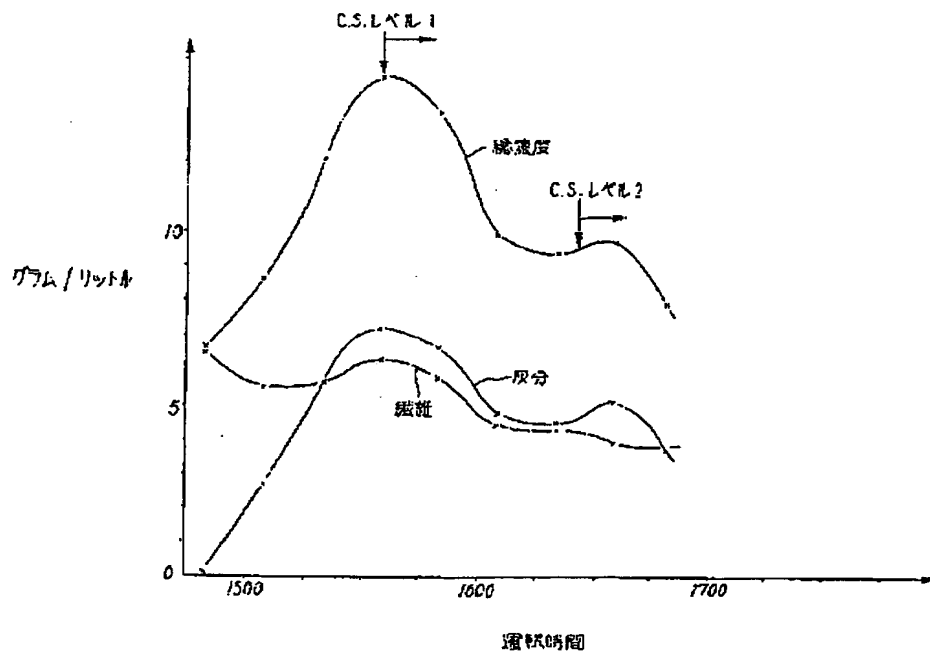


FIG. 2A



特開57- 51900(22)

FIG.2B

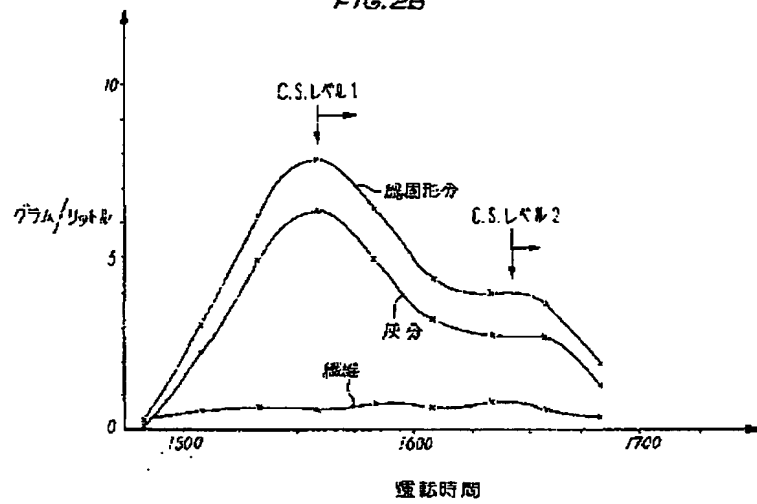
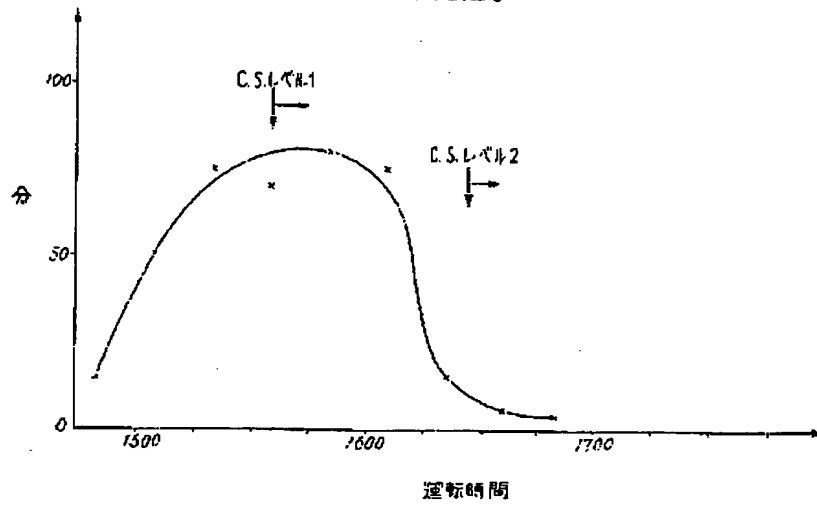


FIG.2C



特開昭57- 51900(23)

FIG. 2D

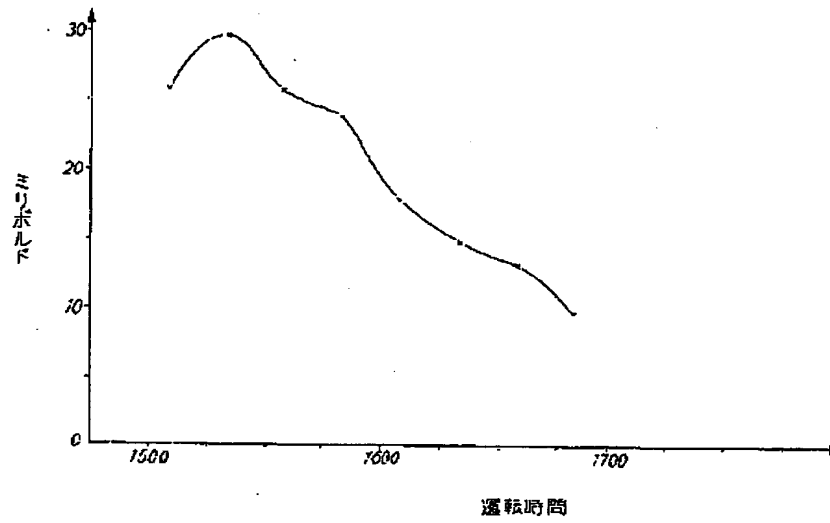
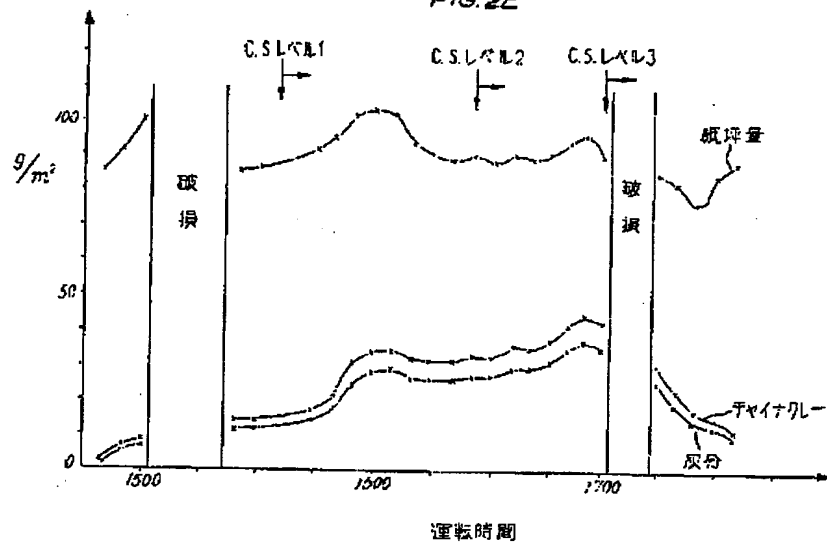


FIG. 2E



特開第57- 51900(24)

FIG. 2F

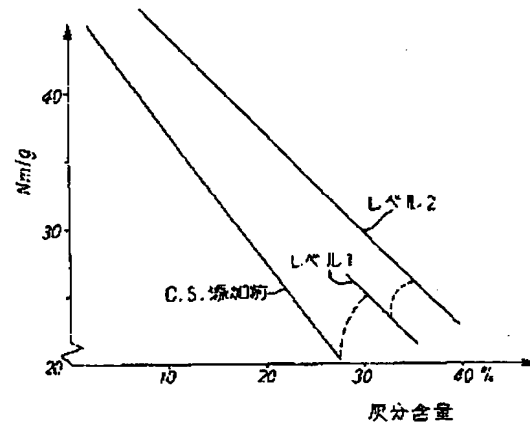
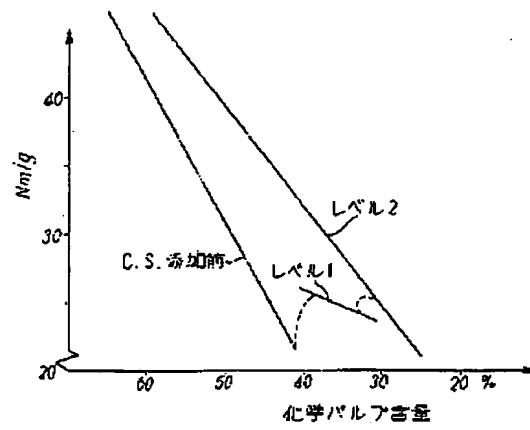


FIG. 2G





特開57- 51000(25)

FIG. 2H

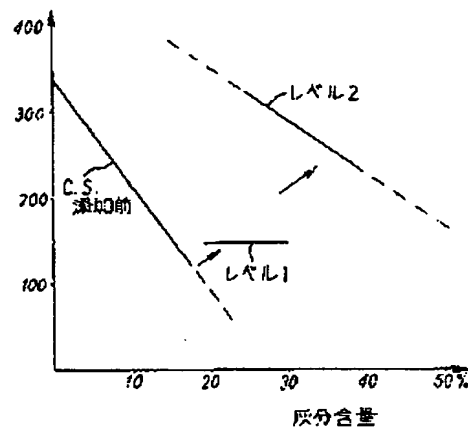
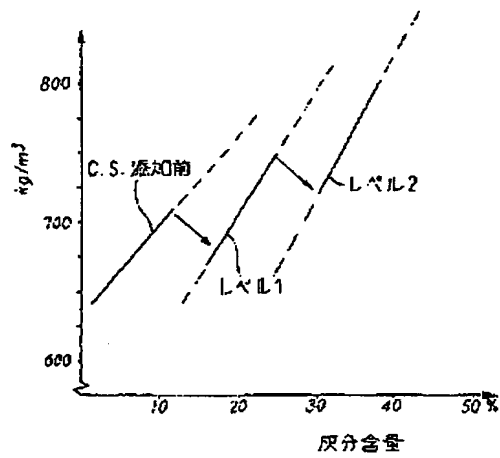


FIG. 2I



特開昭57- 51900(26)

FIG. 2J

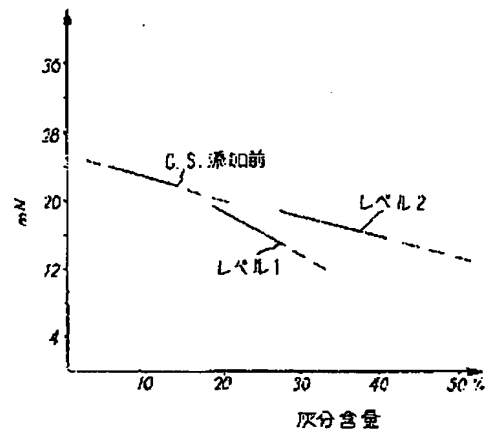
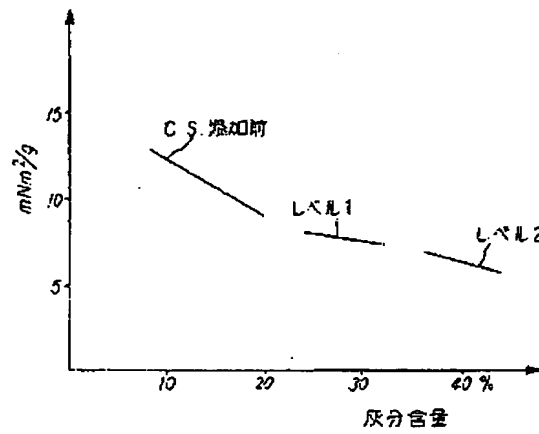


FIG. 2K



特開昭57-51900(27)

FIG.2L

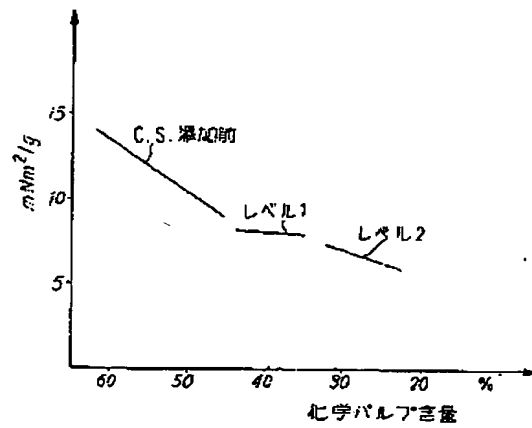
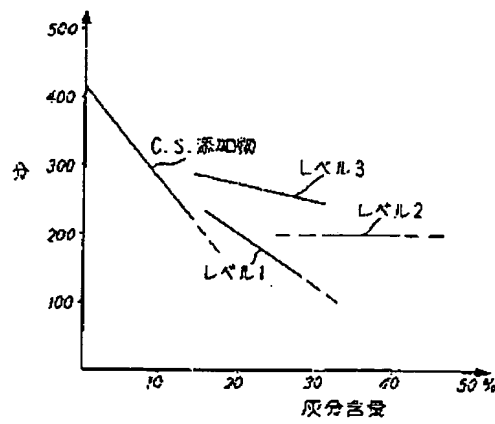


FIG.2M



特開昭57- 51909(28)

FIG. 2N

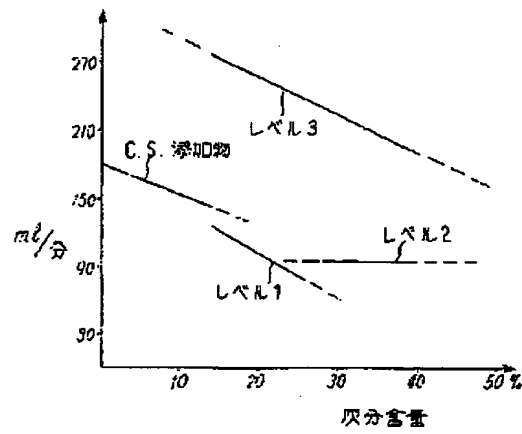
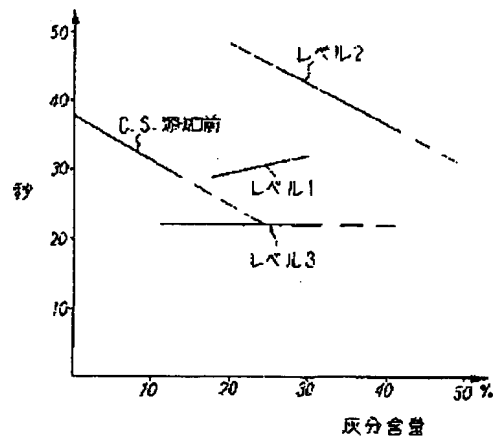


FIG. 2O



特開昭57- 51900(29)

FIG.2P

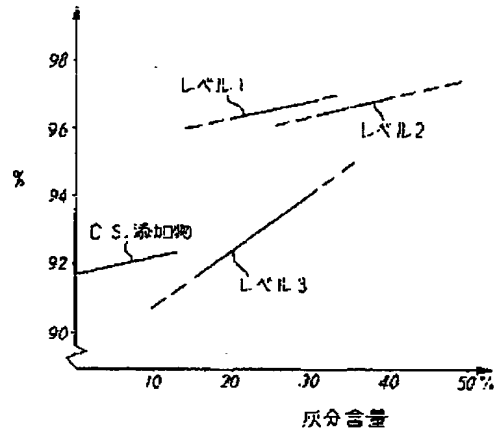
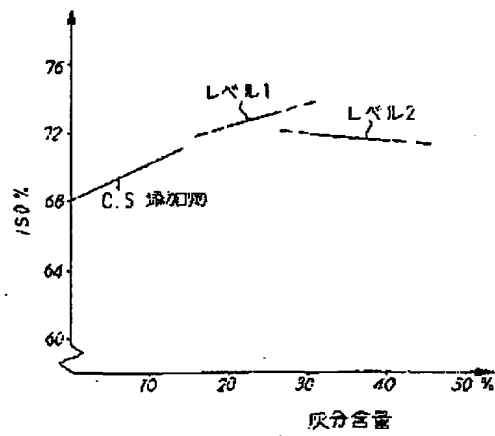


FIG.2Q



特開57- 51900(80)

FIG. 2R

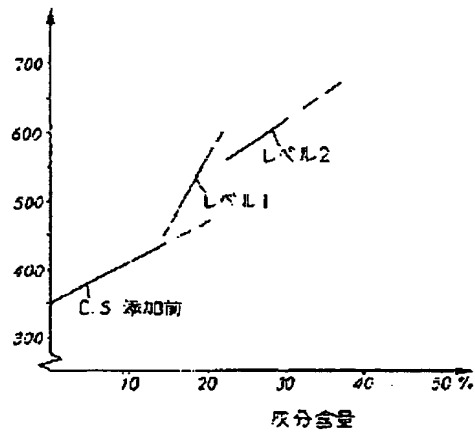
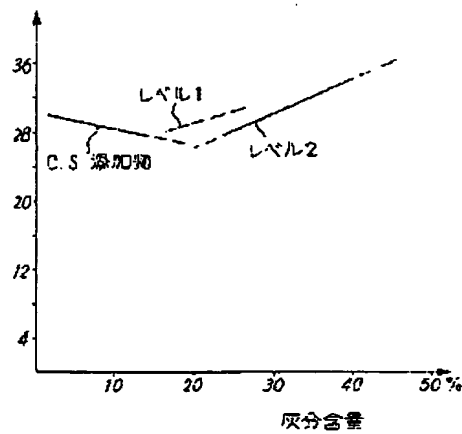
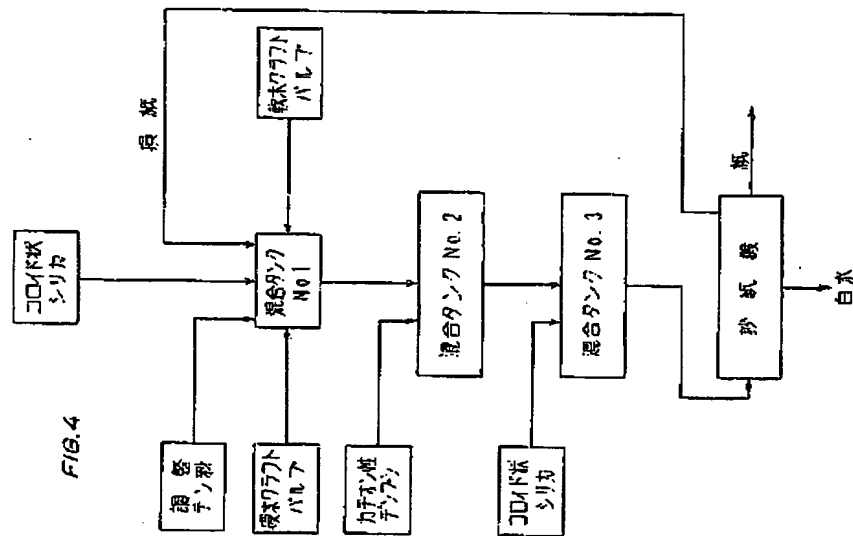
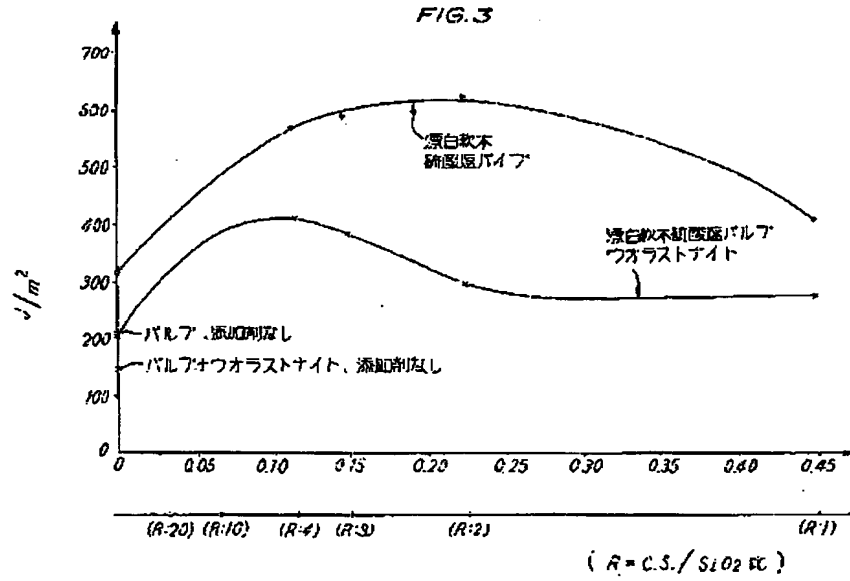


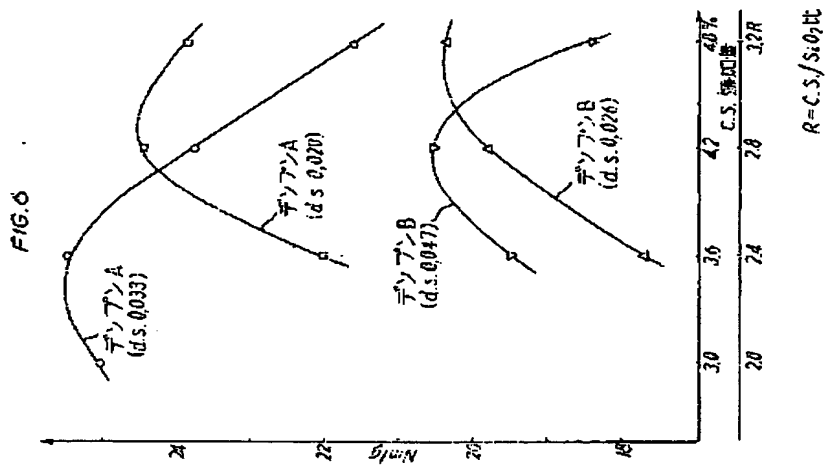
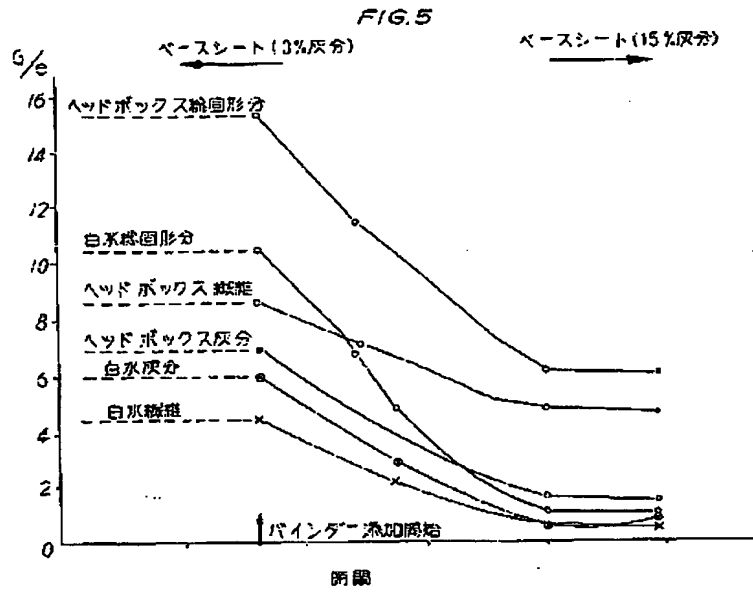
FIG. 2S



特開昭57- 51900(31)

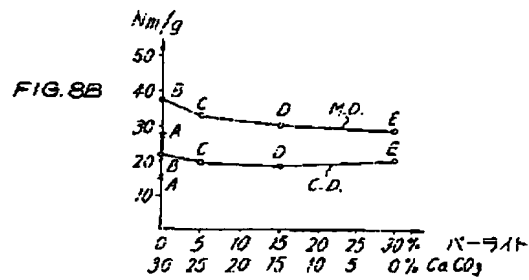
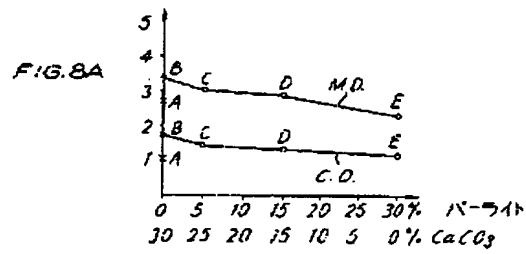
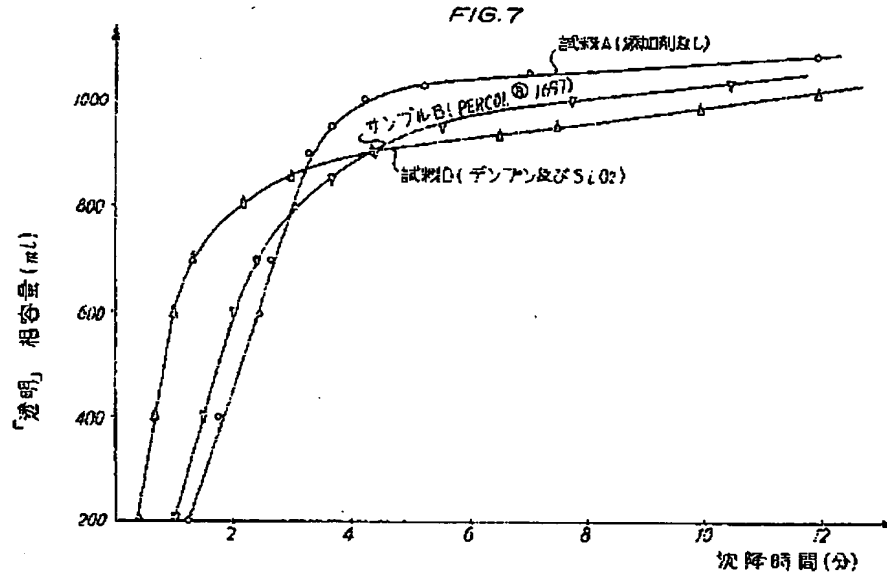


特開昭57- 51900(32)

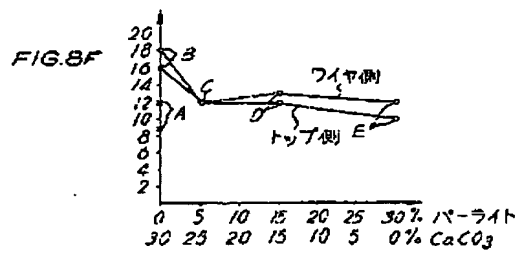
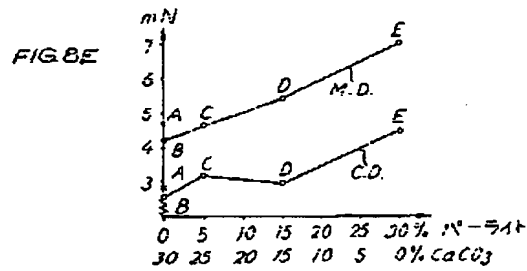
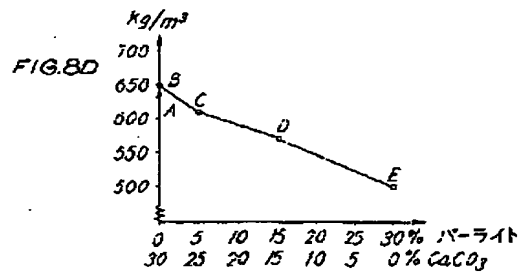
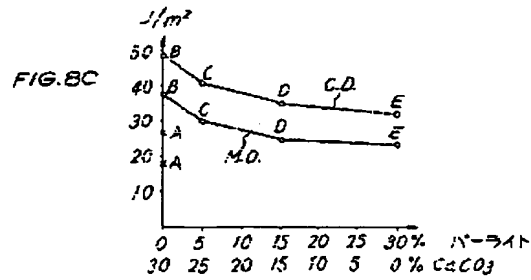




特開昭57-51900(33)

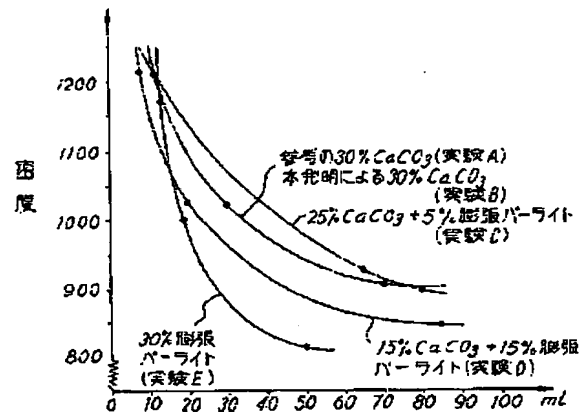


特開第57- 51900(34)



特開昭57- 51900(35)

FIG.86



第1頁の続き

優先権主張 ④1981年2月26日④米国(US)  
④238645

④発明者 ペル・ヨハン・スペンディング  
スウェーデン国エス-41680ヤール  
テボリ・スタベガタン17

手続補正書(方式)

昭和56年10月20日

特許庁長官 島田 春 樹 殿

1. 申作の表示  
昭和56年特許願第81777号
2. 発明の名称  
紙 紙 方 法
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人

エカ。アタテエボラージ

4. 代理人 (印) 1607  
東京都千代田区丸の内1丁目2番3号  
「電話東京(211)2321」/代表  
4230 弁理士 猪 股
5. 補正命令の月付  
昭和56年9月5日  
(発注日昭和56年9月29日)
6. 補正により 発明の修正
7. 補正の対象

図 面

8. 補正の内容  
図面の添付(内容に変更なし)

( 1 )

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**